

Politechnika Wrocławska

Instytut Fizyki

Przemysław Poloczek

**Właściwości optyczne niskowymiarowych  
struktur półprzewodnikowych grupy III-V  
rozrzedzonych azotem**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. Jan Misiewicz

Wrocław 2011



*Rozprawę dedykuję mojej żonie Marcie, dziękując za wyrozumiałość,  
cierpliwość oraz wsparcie na każdym etapie mojej pracy.*



*To możliwość spełnienia marzeń sprawia, że życie jest tak fascynujące.*

— Paulo Coelho

*Chciałbym złożyć najserdeczniejsze podziękowania  
mojemu Promotorowi Panu Profesorowi Janowi  
Misiewiczowi, za dotychczasową opiekę naukową,  
stworzenie wspaniałych warunków do pracy  
badawczej oraz wsparcie i motywację jakich udzielał  
mi w trakcie całych studiów doktoranckich.*

*Dziękuję Robertowi Kudrawcowi za wszelką pomoc  
udzieloną w trakcie całej mojej pracy badawczej oraz  
wiedzę, która w istotny sposób przyczyniła się do  
mojego rozwoju naukowego.*

*Dziękuję Grzegorzowi Sękowi za poświęcony czas,  
wrozumiałość i okazaną pomoc w trakcie  
prowadzenia badań oraz przy redakcji rozprawy  
doktorskiej.*

*Dziękuję wszystkim Kolegom z zespołu za twórcze  
dyskusje oraz współpracę jakiej mogłem doświadczyć  
w trakcie studiów doktoranckich.*

*Chciałem podziękować Doktorowi Krzysztofowi  
Matziolowi, za zainteresowanie mnie w czasach  
licealnych fizyką oraz za to, że dziś mogę być w tym  
szczególnym punkcie mojego dorosłego życia.*



## Spis treści

1	Wprowadzenie .....	1
2	Metodyka badawcza .....	4
2.1	Spektroskopia modulacyjna .....	4
2.2	Spektroskopia fotoluminescencyjna i wzbudzeniowa .....	13
3	Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe grupy III-V rozrzedzone azotem....	18
3.1	Znaczenie niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych we współczesnych przyrządach .....	21
3.2	Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe grupy III-V-N oraz możliwości modyfikacji ich właściwości optycznych. ....	27
4	Wyniki badań optycznych .....	30
4.1	Wpływ parametrów procesu wzrostu i wygrzewania studni kwantowych InGaAsNSb/GaAs na właściwości optyczne .....	31
4.2	Wpływ procesu wygrzewania na właściwości emisyjne i absorpcyjne warstw InGaAsNSb/InP emitujących w zakresie spektralny ok. 2 $\mu\text{m}$ .....	38
4.3	Wpływ szerokości studni i temperatury na przejścia optyczne w studniach kwantowych InGaAsN/GaAs na zakres 1.55 $\mu\text{m}$ . ....	50
4.4	Badanie wpływu względnej zmiany ciśnienia par arsenu, a ciśnienia par gazów grupy III na bezpośrednie otoczenie atomów azotu.....	61
5	Podsumowanie.....	72
	Dorobek naukowy .....	74
	Bibliografia .....	78





## 1 Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój współczesnego społeczeństwa wymaga taniego, szybkiego i powszechnego dostępu do informacji. W tym celu szeroko wykorzystywane są sieci światłowodowe, umożliwiające przesyłanie bardzo dużych ilości informacji, w bardzo krótkim czasie. Do przesyłu tak dużej ilości danych, wykorzystywane są powszechnie półprzewodnikowe lasery pracujące w zakresach telekomunikacyjnych w tzw. II i III oknie światłowodowym. Dodatkowo można wykorzystać sieci światłowodowe zawierające wzmacniacze optyczne, co umożliwia przesyłanie informacji na jeszcze większe odległości. Nad osiągnięciem celów, postawionych przed rynkiem związanym z przesyłem informacji, prowadzone są na świecie szeroko zakrojone badania naukowe, których celem jest poprawa wydajności, szybkości oraz co najważniejsze zmniejszenie wymiarów urządzeń optoelektronicznych, dzięki czemu będzie możliwa jeszcze większa skala integracji nowo powstających przyrządów.

Rozwój nowoczesnych metod wzrostu półprzewodników, takich jak epitaksja z wiązki molekularnej czy epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych, stanowią milowy krok w rozwoju współczesnych laserów telekomunikacyjnych i wzmacniaczy optycznych. Dzięki temu uzyskano możliwość tworzenia kwantowych struktur półprzewodnikowych, które posiadają unikalne właściwości fizyczne. Fakt ten stanowi istotny krok w rozwoju laserów telekomunikacyjnych, w których nastąpiło przejście z wykorzystania materiału objętościowego do niskowymiarowych struktur kwantowych jako medium aktywnego. Planarne niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe, takie jak studnie kwantowe, wprowadzają przestrzenne ograniczenie ruchu nośników w kierunku wzrostu. Umożliwia to uzyskanie laserów telekomunikacyjnych o niższych wartościach prądów progowych, ich większej stabilności oraz wyższej efektywności emisji, przy mniejszej ilości wydzielanego ciepła do otoczenia. Aby

w pełni wykorzystać możliwości przesyłu informacji na duże odległości, bez wykorzystania wielokrotnego wzmacniania sygnału należy w sposób bardzo efektywny wykorzystywać zakres spektralny  $1,55\ \mu\text{m}$ , czyli tzw. III okno telekomunikacyjne. Wynika to z właściwości fizycznych włókien światłowodowych które właśnie dla tej długości fali, charakteryzują się najniższą wartością tłumienia fali elektromagnetycznej.

Jednakże, przy konstrukcji laserów telekomunikacyjnych na ten zakres spektralny występuje wiele różnorodnych problemów, które muszą zostać rozwiązane. Jednym z nich jest poprawa efektywności emisji. Wymaga to zastosowania kontrolowanego i zoptymalizowanego procesu wzrostu i wygrzewania oraz np. wykorzystania materiału InGaAsN o wysokiej zawartości azotu. Rozwiązaniem tego problemu oprócz optymalizacji parametrów wzrostu i wygrzewania, może być zastosowanie materiału InGaAsNSb. Możliwość uzyskania emisji z takiego materiału w zakresie  $1.55\ \mu\text{m}$  oraz ok.  $2\ \mu\text{m}$  w zależności od podłoża na którym struktura będzie wzrastana, stwarza potencjalne możliwości wykorzystania struktur bazujących na InGaAsNSb nie tylko w telekomunikacji, ale również przy ochronie życia ludzkiego jako część aktywna lasera w czujnikach optycznych różnych szkodliwych gazów.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną badania nad wybranymi właściwościami optycznymi niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, opartych o materiał InGaAsN oraz InGaAsNSb, które docelowo mogą zostać wykorzystane w urządzeniach optoelektronicznych na zakres spektralny  $1.55\ \mu\text{m}$  oraz  $2\ \mu\text{m}$ . Wszystkie badania zostały przeprowadzone w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur, Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, pod kierownictwem prof. dr hab. Jana Misiewicza. W trakcie prowadzenia badań wykorzystano eksperymentalne techniki spektroskopii modulacyjnej, jakimi jest foteodobicie oraz bezkontaktowe elektroodobicie oraz spektroskopię fotoluminescencyjną. W pracy przedstawione są właściwości emisyjne oraz

absorpcyjne studni kwantowych i warstw, wytworzonych z materiałów InGaAsN, a także InGaAsNSb. Zaprezentowane wyniki badań podejmują próbę określenia optymalnych parametrów wzrostu oraz wygrzewania studni kwantowych i warstw oraz wpływu bardzo wysokiej koncentracji azotu na właściwości optyczne badanej grupy materiałowej. Wszystkie struktury na których przeprowadzono badania, zostały wytworzone w wiodących ośrodkach technologicznych takich jak:

- Solid State and Photonics Laboratory, na Uniwersytecie Stanforda w Stanach Zjednoczonych
- Optoelectronics Research Center, znajdującym się na Politechnice w Tampere w Finlandii
- Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik w Berlinie

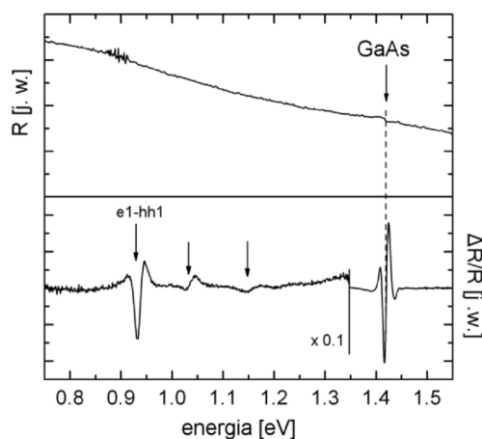
Cele niniejszej rozprawy:

1. Wykorzystanie spektroskopii modulacyjnej do zbadania struktury energetycznej układów ze studniami kwantowymi InGaAsNSb/GaAs oraz warstwami InGaAsNSb/InP, określenie optymalnych parametrów procesów, w celu osiągnięcia najlepszej jakości optycznej badanych materiałów.
2. Określenie wpływu parametrów procesu wzrostu (różnych stosunków ciśnień par As/III oraz mocy źródła azotu) oraz procesu wygrzewania na właściwości optyczne oraz najbliższe otoczenie atomów azotu w studniach kwantowych InGaAsN/GaAs.
3. Zbadanie wpływu wysokiej zawartości azotu (4,6 %) na strukturę energetyczną oraz właściwości optyczne studni kwantowych InGaAsN/GaAs.

## 2 Metodyka badawcza

### 2.1 Spektroskopia modulacyjna

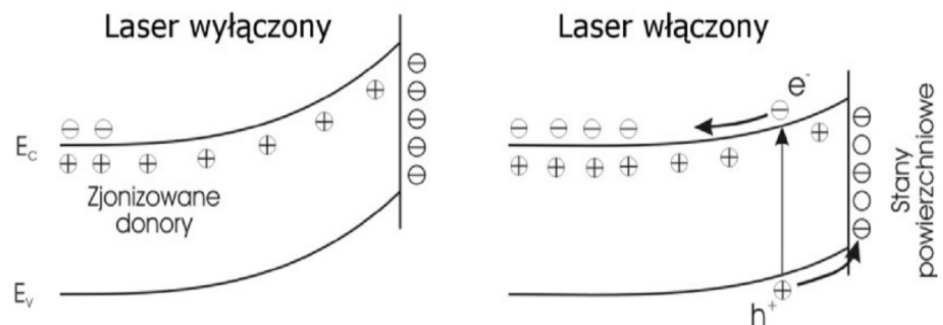
Fotoodbicie i bezkontaktowe elektroodbicia (*PR*, *CER ang. photoreflectance, contactless electroreflectance*) są modulacyjnymi technikami spektroskopowymi. Pozwalają one na wyznaczenie energii wszystkich przejść optycznych w danej strukturze. Możliwa jest obserwacja przejść optycznych do wyższych stanów energetycznych oraz przejść o bardzo małej sile oscylatora, które nominalnie są zabronione przez reguły wyboru. W obu metodach występuje periodyczny czynnik wymuszający zmiany współczynnika odbicia w badanej strukturze. W przypadku fotoodbicia jest to periodycznie przerywana wiązka laserowa, natomiast w przypadku bezkontaktowego elektroodbicia czynnikiem wymuszającym zmiany zachodzące w strukturze jest periodyczne zewnętrzne pole elektryczne. Metody te cechują się bardzo dużą czułością oraz możliwością wyeliminowania efektów związanych z tłem pomiarowym. Rys. 2.1 przedstawia porównanie widm otrzymanych z pomiarów odbicia i fotoodbicia w temperaturze pokojowej.



**Rys. 2.1** Porównanie widma odbicia i fotoodbicia otrzymanych w temperaturze pokojowej dla studni kwantowej InGaAsN/GaAs (2)

W widmie odbicia można zaobserwować słabe przejście międzypasmowe związane z arsenkiem galu. W widmie fotoodbicia uwidoczniona została pełna struktura energetyczna. Wyraźnie uwidocznione jest przejście związane ze stanem podstawowym w studni kwantowej  $e1-hh1$  oraz z pozostałymi wyższymi stanami energetycznymi (oznaczone strzałkami na Rys. 2.1), a także widoczny jest rezonans związany z przejściem optycznym w podłożu GaAs. Widma uzyskane dzięki wykorzystaniu spektroskopii modulacyjnej mają kształt wąskich rezonansów, o różniczkowym charakterze. Dzięki temu możliwe staje się, bardzo precyzyjne wyznaczenie energii poszczególnych przejść oraz określenie wpływu różnorodnych czynników zewnętrznych na przejścia optyczne występujące w badanych strukturach (np. temperatura, ciśnienie).

Periodyczne zaburzenie, które jest wprowadzane za pomocą impulsów wiązki laserowej, można w najprostszym ujęciu przybliżyć zmianami w wewnętrznym polu elektrycznym (2) (3). Mechanizm modulacji pola elektrycznego w przypadku techniki fotoodbicia przedstawiony jest na Rys. 2.2.



Rys. 2.2 Mechanizm modulacji przypowierzchniowego pola elektrycznego w półprzewodniku typu n. (2)

Próbkujący impuls wiązki laserowej powoduje generację par elektron-dziura, która powoduje zmianę zakrzywienia pasma przewodnictwa i walencyjnego przy powierzchni. Modyfikacji ulega przyłączowe pole elektryczne w strukturze (3).

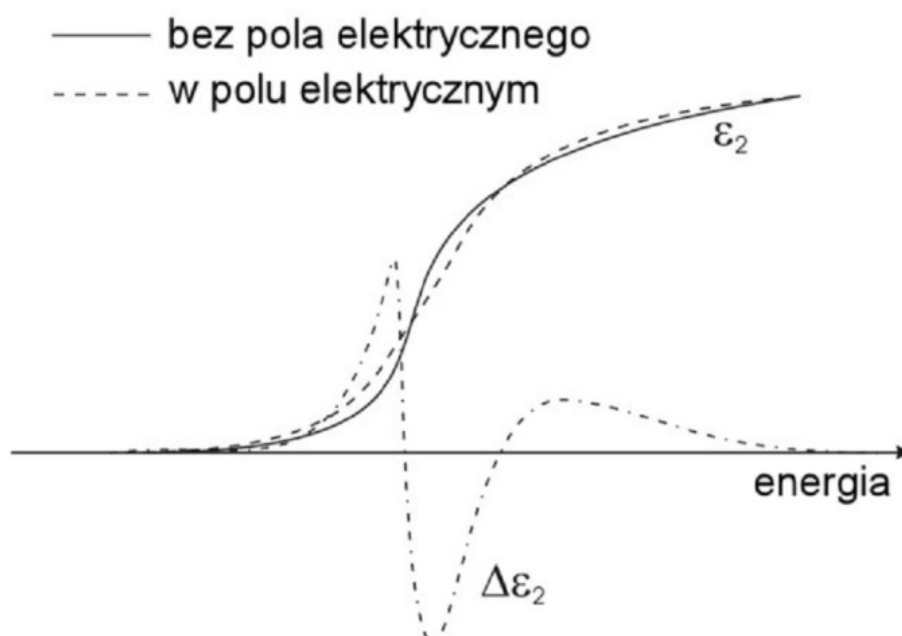
W rezultacie takiego zaburzenia otrzymujemy modulację wewnętrznego pola elektrycznego, którego zmiany powodują zmianę współczynnika odbicia:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R'}{R} \quad (1)$$

gdzie  $R$  i  $R'$  są współczynnikami odbicia odpowiednio struktury nieoświetlonej i oświetlonej wiązką laserową. Względne zmiany współczynnika odbicia, mogą być powiązane ze zmianami zachodzącymi w funkcji dielektrycznej wg. zależności (4):

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_2 \quad (2)$$

gdzie,  $\alpha$  i  $\beta$  są współczynnikami Seraphina (zależnymi od niezaburzonej funkcji dielektrycznej, natomiast  $\Delta\varepsilon_1$  i  $\Delta\varepsilon_2$  są odpowiednio zmianami części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej, wywołanymi zewnętrzną modulacją. W pobliżu krawędzi absorpcji, modyfikacja pola elektrycznego powoduje zmianę spektralnego charakteru urojonej części funkcji dielektrycznej ( $\varepsilon_2$ ) oraz jej zmian ( $\Delta\varepsilon_2$ ). Przedstawione to zostało schematycznie na Rys. 2.3.



Rys. 2.3 Zależność spektralna części urojonej funkcji dielektrycznej ( $\varepsilon_2$ ) oraz jej zmian ( $\Delta\varepsilon_2$ ) wywołanych zewnętrzną modulacją. (3)

Jak przedstawiono na Rys. 2.3, modulacja pola elektrycznego powoduje zmiany w przebiegu urojonej części funkcji dielektrycznej, które przyjmują postać rezonansu przy energii odpowiadającej przejściu optycznemu.

Można wówczas pokazać, że dla litego kryształu zmiany funkcji dielektrycznej mają kształt trzeciej pochodnej niezaburzonej funkcji dielektrycznej (5). Przy założeniu jednorodnego poszerzenia linii spektralnej i charakteru funkcji Lorentza, zmiany współczynnika odbicia można przedstawić w postaci (2):

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}] \quad (3)$$

natomiast moduł funkcji wraża się w tym przypadku wyrażeniem:

$$|\Delta\rho(E)| = \frac{C}{\left[(E - E_g)^2 + \Gamma^2\right]^{\frac{n}{2}}} \quad (4)$$

gdzie C jest stałą dopasowania,  $E_g$  jest wartością przerwy wzbronionej danego materiału,  $\Gamma$  jest parametrem poszerzenia energetycznego,  $\Theta$  jest fazą, a parametr n jest uzależniony od rodzaju przejścia optycznego i wynosi 2 lub 2,5 dla przejścia optycznego o charakterze ekscytonowym (w niskich temperaturach) lub 3 dla przejść typu pasmo-pasmo (w reżimie wysokich temperatur).

W przypadku stanów związanych w studni kwantowej pole elektryczne nie przyspiesza swobodnych nośników, zachowując kształt linii rezonansowej o charakterze pierwszej pochodnej. W tym przypadku zmiany funkcji dielektrycznej opisane są wyrażeniem (3):

$$\Delta\varepsilon = \left[ \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_0} \frac{\partial E_0}{\partial F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial F_{AC}} \right] F_{AC} \quad (5)$$

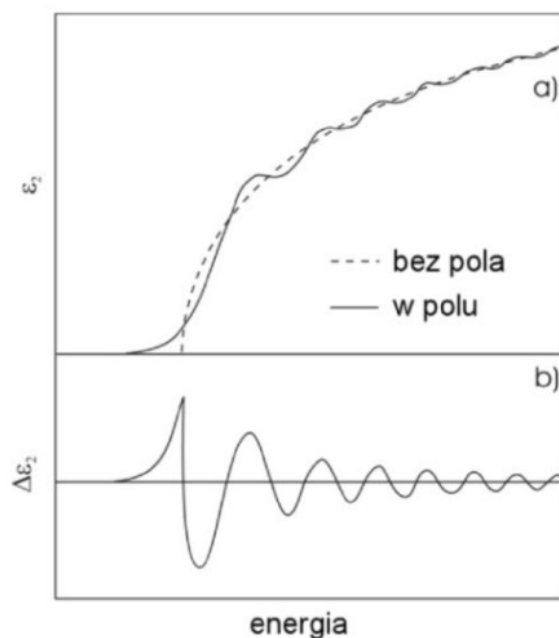
gdzie  $E_0$  oznacza energię przejścia optycznego,  $I$  jego intensywność, a  $F_{AC}$  jest zmianą pola elektrycznego. Dla przypadku pierwszej pochodnej, względne zmiany współczynnika odbicia mogą być w przybliżeniu opisane z parametrem  $n=2$  (5).

Dla silnych pól elektrycznych oraz energii zaburzenia istotnie mniejszej od energii układu, w funkcji dielektrycznej mogą pojawić się oscylacje Franza-

Kiełdysza. Na Rys. 2.4 przedstawione są oscylacje Franza-Kiełdysza widoczne w części urojonej funkcji dielektrycznej ( $\varepsilon_2$ ) powyżej krawędzi absorpcji oraz w jej zmianie ( $\Delta\varepsilon_2$ ) wywołanej zewnętrznym zaburzeniem. Okres tych oscylacji związany jest z wartością natężenia pola elektrycznego w strukturze, co pozwala na jej wyznaczenie na podstawie widm otrzymanych metodą fotoodbicia. Gdy rezonans wykazuje niejednorodny kształt linii w widmie fotoodbicia, uzasadnione jest odejście od opisu takiego rezonansu funkcją Lorentza. W takim przypadku bardziej właściwe jest opisanie niejednorodnego kształtu linii spektralnej funkcją Gaussa. Wtedy zmiany współczynnika odbicia dla stanów związanych, mają charakter pierwszej pochodnej i mogą zostać opisane wyrażeniem:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left[ A \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial E} + B \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial E} \right] \quad (6)$$

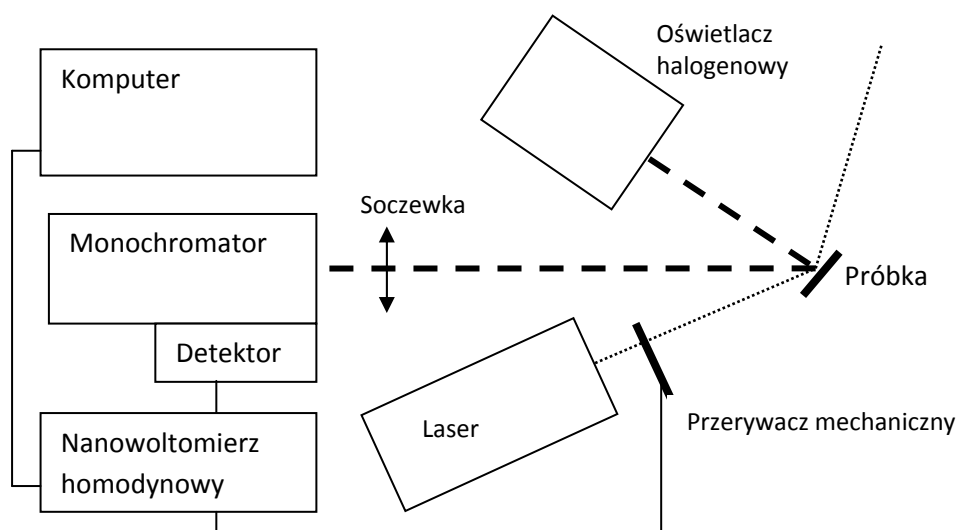
gdzie A i B są parametrami amplitudy. W przypadku porównania przejść optycznych można dla stanów związanych wykorzystać funkcję Lorentza z  $n=3$ , która będzie imitować funkcję Gaussa (6). Dzięki takiemu założeniu otrzymamy szybsze i łatwiejsze dopasowanie do posiadanych danych eksperymentalnych.



Rys. 2.4 Oscylacje Franza-Kiełdysza w części urojonej funkcji dielektrycznej a) oraz w jej zmianie b) wywołanej zewnętrznym zaburzeniem.(2)



Na Rys. 2.5, został schematycznie przedstawiony układ do pomiarów fotoodbicia. Wiązka laserowa pełni rolę czynnika modulacyjnego i podlega periodycznym zmianom z określoną częstotliwością, wynikającą z prędkości obrotowej modulatora optycznego. Badana struktura jest oświetlona przez źródło światła o szerokim spektrum, które jest następnie odbite od struktury i jest skupiane na szczeliny wejściowej monochromatora.

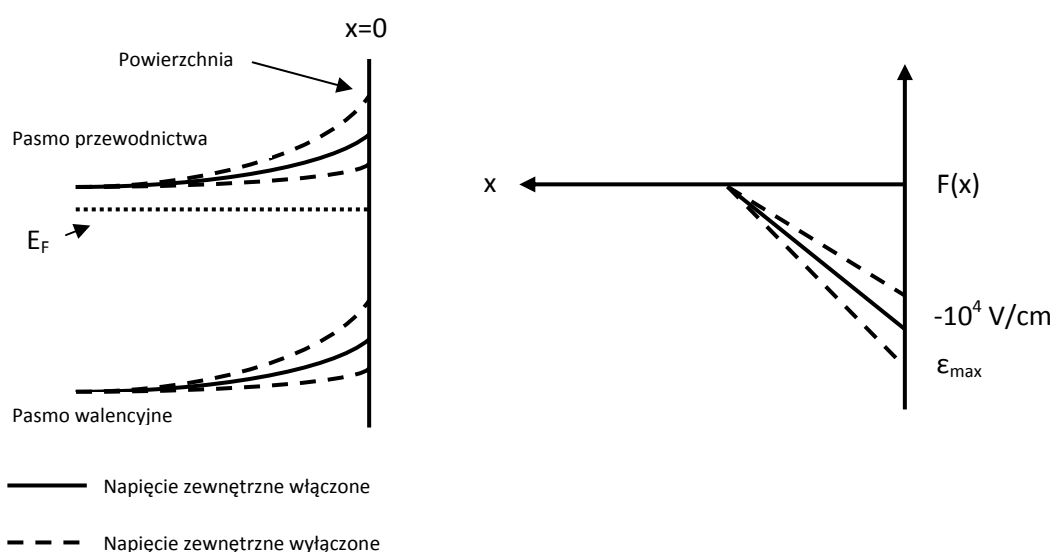


Rys. 2.5 Schematyczne przedstawienie układu do pomiarów fotoodbicia.

W standardowym podejściu wiązka modulująca ma częstotliwość kilkuset herców oraz średnicę na powierzchni próbki ok. 2 mm. W większości przypadków, przy pomiarach fotoodbicia wykorzystuje się lasery półprzewodnikowe o mocy kilkudziesięciu miliwatów.

Drugą metodą spektroskopii modulacyjnej wykorzystywaną w prowadzonych badaniach jest bezkontaktowe elektroodbicie. Tak samo jak w przypadku fotoodbicia modulowane jest pole elektryczne. Jednak zmiany pola elektrycznego odbywają się na skutek przyłożenia periodycznego zewnętrznego

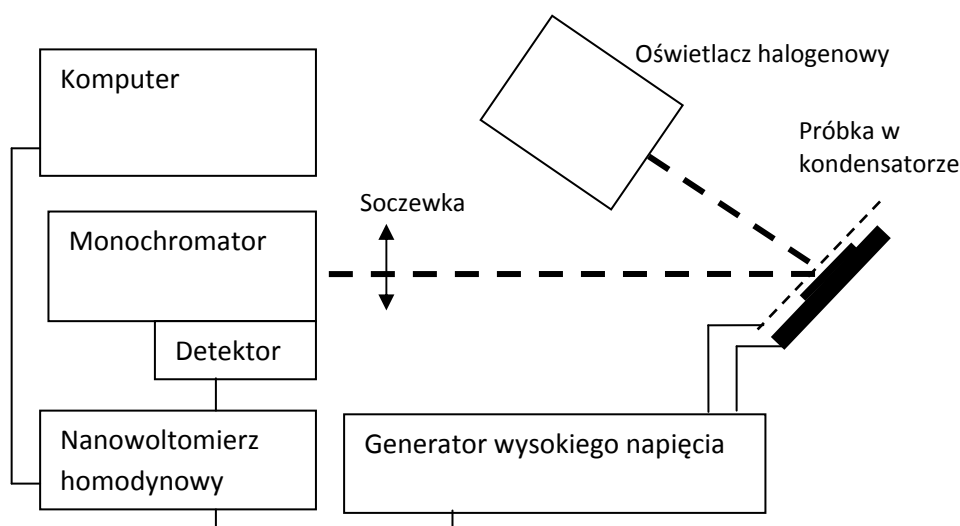
napięcia. W wyniku pojawienia się impulsu elektrycznego dochodzi do zmiany krzywizny pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego przy powierzchni. Efektem tego zjawiska, podobnie jak w przypadku fotoodbicia jest zmiana współczynnika odbicia. Na Rys. 2.6 został schematycznie zobrazowany mechanizm modulacji pola elektrycznego w przypadku bezkontaktowego elektroodbicia.



**Rys. 2.6** Mechanizm modulacji przyłączonego pola elektrycznego, pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (3)

Istotną różnicą pomiędzy fotoodbiciem, a bezkontaktowym elektroodbiciem jest sposób mocowania próbki w trakcie pomiaru. W przypadku bezkontaktowego elektroodbicia próbka umieszczona jest w kondensatorze, który posiada dwie elektrody, z czego jedna jest wykonana z mosiężnej siatki umożliwiając przejście światła odbitego od próbki, w kierunku monochromatora. Kondensator podłączony jest do generatora wysokiego napięcia, który generuje naprzemienne prostokątne impulsy elektryczne o amplitudzie ok. 3 kV. Częstotliwość impulsów elektrycznych, podobnie jak w fotoodbiciu, wynosi

kilkaset herców. Istnieje również możliwość zmiany częstotliwości pracy generatora przez wbudowany układ elektroniczny, pozwalający na zmianę częstotliwość impulsów w zakresie od kilkunastu do kilkuset herców. Pomiar widm wykonywany jest na częstotliwości referencyjnej nanowoltomierza homodynowego takiej samej jak częstotliwość pracy generatora wysokiego napięcia. Układ pomiarowy, konstrukcyjnie nie różni się od układu pomiarowego wykorzystywanego przy pomiarach fotoodbicia (z wyjątkiem umieszczenia próbki w kondensatorze i braku lasera). Blokowy diagram przedstawiający układ do pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia został przedstawiony na Rys. 2.7.



Rys. 2.7 Schematyczne przedstawienie układu do pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia.

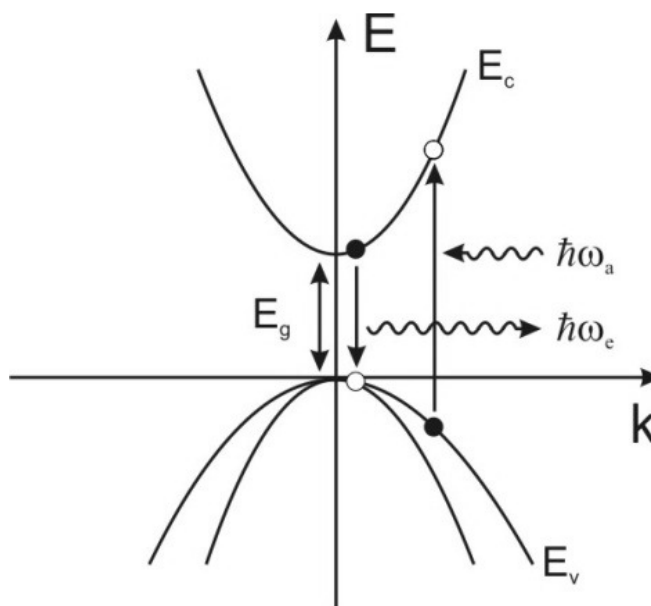
Wykorzystanie bezkontaktowego elektroodbicia jako metody pomiarowej jest szczególnie korzystne ze względu na brak tła fotoluminescencji (brak wiązki laserowej) w trakcie wykonywania pomiarów. Dodatkowo w strukturach, których wzrost przeprowadzony był na domieszkowanych podłożach, w widmie fotoodbicia, obserwowana jest bardzo często silna oscylacja podprzerwowa, związana z modulacją współczynników załamania poszczególnych warstw, która

uniemożliwia detekcję pozostałych przejść optycznych w zadanym obszarze spektralnym. W przypadku widm otrzymanych metodą bezkontaktowego elektroodbicia oscylacja podprzerwowa nie występuje (ref. Robert). W przypadku fotoodbicia, głębokość modulacji zmniejsza się w sposób wykładniczy wraz z głębokością wnikania fali elektromagnetycznej i uzależniona jest od mocy oraz długości fali wykorzystywanego lasera. Natomiast w przypadku zewnętrznego pola elektrycznego modulacji ulega z reguły obszar w niewielkiej odległości od powierzchni próbki (kilkuset nanometrów).

Wybór techniki pomiarowej podyktowany jest rodzajem informacji, który ma być pozyskany ze struktury oraz warunkami zewnętrznymi, w jakich pomiary mają być przeprowadzone. Obie techniki są komplementarne i doskonale się uzupełniają, przez co stanowią ważne narzędzie do charakteryzacji niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych.

## 2.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna i wzbudzeniowa

Spektroskopia fotoluminescencyjna (*PL – ang. photoluminescence*) jest najprostszą i najpowszechniej stosowaną metodą do optycznej charakteryzacji struktur półprzewodnikowych. Źródłem wykorzystywanym do pobudzenia emisji ze struktur jest najczęściej wiązka laserowa lub światło monochromatyczne o odpowiedniej długości fali. W momencie oświetlenia struktury przez wiązkę pobudzającą, w strukturze następuje generacja wielu par elektron-dziura. Aby to miało miejsce wykorzystywana wiązka powinna mieć energię większą niż wartość energii stanu podstawowego. W takim przypadku, jest to tzw. pobudzenie nierezonansowe. W wyniku pobudzenia struktury, wygenerowane pary elektronów i dziur termalizują do najniżej położonych poziomów energetycznych znajdujących się w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym. Proces termalizacji jest procesem zachodzącym w czasie dużo krótszym niż procesy emisji. Na Rys. 2.8 został schematycznie zobrazowany



Rys. 2.8 Schematyczne przedstawienie procesu pobudzenia, termalizacji i emitowania światła w pobudzonej strukturze.

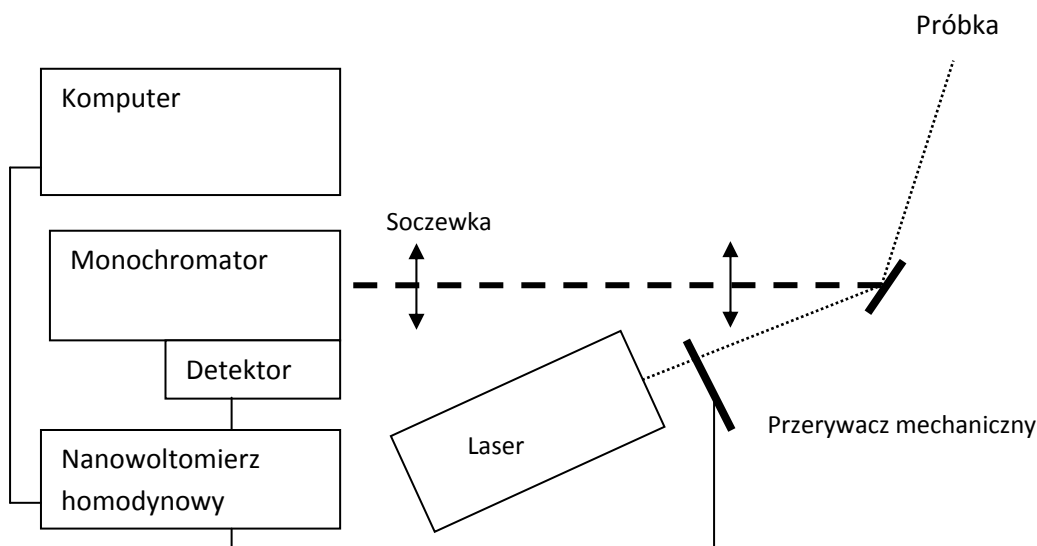
proces pobudzania struktury, generacji par elektron-dziura, ich termalizacji oraz następnie emisji z najniżej położonych stanów energetycznych. Przy założeniu, że utrzymywany jest stan równowagi pomiędzy szybkością optycznej generacji par elektron-dziura, a szybkością ich rekombinacji promienistej oraz przy powołaniu się na zależność van Roosbroecka-Shockleya, otrzymujemy związek między szybkością emisji  $R(\nu)$  i współczynnikiem absorpcji  $\alpha(\nu)$  (7):

$$R(\nu) = \frac{\alpha(\nu)8\pi\nu^2n^2}{c^2 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]} \quad (7)$$

gdzie  $\nu$  jest częstotliwością fali, a  $n$  jest współczynnikiem załamania materiału. Ze względu na dużą prędkość procesu termalizacji nośników, spektroskopia fotoluminescencyjna pozwala na obserwację emisji optycznej pochodzącej głównie z najniższych stanów energetycznych istniejących w strukturze. Obserwacja wyższych stanów energetycznych, jest również możliwa. W tym celu należy używać bardzo dużych gęstości mocy pobudzania, w celu zapełnienia większej ilości stanów energetycznych. Jedną użycie tak dużych mocy pobudzania, może wprowadzać efekt lokalnego podgrzewania struktury, zmiany stanu badanego układu oraz w skrajnych przypadkach możliwe jest trwałe i nieodwracalne uszkodzenie badanej struktury.

Większość pomiarów fotoluminescencji dokonywana jest w niskich temperaturach np. ciekłego azotu (77 K) lub ciekłego helu (4.2 K). Rekombinacja wygenerowanych optycznie nośników w temperaturze pokojowej (300 K), obarczona jest dużym wkładem rekombinacji niepromienistej, związanej z oddziaływaniem elektronów i dziur z fononami. W wysokich temperaturach zachodzi również aktywacja niepromienistych kanałów rekombinacji, wynikająca z opróżniania się stanów defektowych. Co znacząco utrudnia pomiary fotoluminescencji w temperaturze pokojowej.

Na Rys. 2.9, został schematycznie przedstawiony układ do pomiarów widm fotoluminescencji. Badana struktura jest oświetlana wiązką laserową o stałej lub modulowanej intensywności, której moc może



Rys. 2.9 Schematyczne przedstawienie układu do pomiarów fotoluminescencji

być regulowana w sposób elektroniczny (za pomocą kontrolera) lub za pomocą filtrów szarych. Do detekcji sygnału można wykorzystać detektor CCD lub metodę amplitudo-fazoczułą zwaną *Lock-in*. W drugiej metodzie wiązka pobudzająca jest przerywana przez optyczny modulator, który zapewnia referencyjną częstotliwość odniesienia dla miernika fazoczułego (nanowoltomierza homodynowego). Sygnał fotoluminescencji skupiany jest przez układ soczewek, następnie wprowadzany jest do monochromatora gdzie ulega rozszczepieniu na pojedyncze linie spektralne, a następnie trafia na detektor, który dokonuje pomiaru jego intensywności w zadanym zakresie spektralnym. Następnie sygnał trafia do nanowoltomierza homodynowego, który dokonuje pomiaru natężenia prądu lub napięcia detektora przy zadanej częstotliwości referencyjnej. Dodatkowe filtry wykorzystywane przed szczeliną wejściową monochromatora

stanowią element regulacji intensywności wprowadzanego promieniowania oraz umożliwiają odcięcie się od światła rozproszonego pochodzącego od źródła pobudzenia.

Inna techniką wykorzystującą zjawisko fotoluminescencji jest również spektroskopia wzbudzeniowa (*PLE - ang. photoluminescence excitation*). Wykorzystywana jest czasami jako alternatywa metoda dla pomiarów absorpcji. W tej metodzie zmianie ulega długość fali wiązki pobudzającej, którą uzyskać można poprzez wykorzystanie lasera o przestrajalnej długości fali emisji lub monochromatora wraz z oświetlaczem halogenowym, stanowiącym źródło światła o szerokim zakresie spektralnym. Widmo wzbudzeniowe otrzymywane jest przeważnie dla jednej wybranej energii detekcji np. odpowiadającej energii stanu podstawowego w studni kwantowej. Można w ten sposób określić wpływ nośników zaabsorbowanych w różnych warstwach struktury (próbkowanych wiązką o zmiennej długości fali) na emisję z interesującego nas stanu. Intensywność emisji w spektroskopii wzbudzeniowej ( $I_{em}$ ), zależy od kilku czynników (8):

$$I_{em} = I_{ex}P_{abs}P_{rel}P_{em} \quad (8)$$

gdzie,  $I_{ex}$  jest intensywnością wiązki pobudzającej,  $P_{abs}$  jest prawdopodobieństwem absorpcji fotonu wzbudzającego,  $P_{rel}$  jest prawdopodobieństwem relaksacji wygenerowanych optycznie nośników do emitującego stanu,  $P_{em}$  oznacza prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej w tym stanie. Intensywność widma wzbudzenia zależy nie tylko od współczynnika absorpcji przy danej długości fali, ale również od efektywności transferu wygenerowanych optycznie nośników do stanu, z którego emisja jest obserwowana. Dzięki temu mamy możliwość zbadania transferu energii pomiędzy różnymi stanami w strukturze. Jeżeli interesuje nas obserwacja wpływu pobudzenia w szerokim zakresie energii na emisję całej struktury, możemy wykorzystać do tego typu obserwacji detektor wielokanałowy.



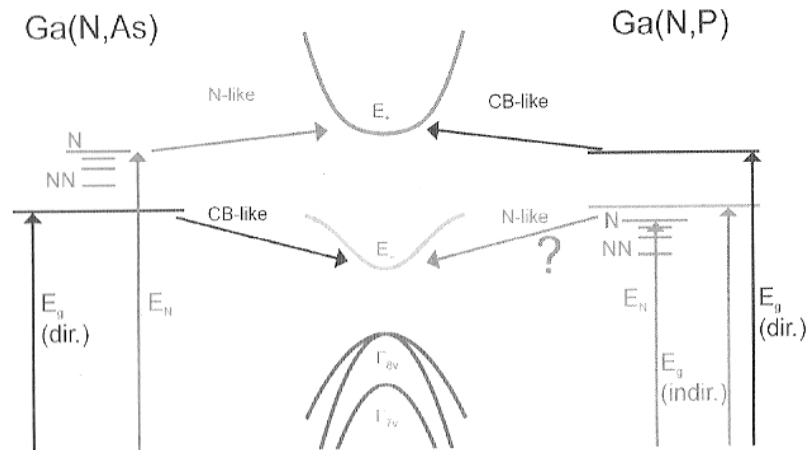
Otrzymane widma będą miały wtedy charakter trójwymiarowych map, przedstawiających zależności pomiędzy długością fali próbującej, długością fali detekcji oraz intensywnością emisji. Jest to szczególnie ważne w przypadku, gdy istnieje ryzyko zmiany energii emisji z obserwowanego stanu np. w trakcie wykonywania pomiarów w funkcji temperatury.

### 3 Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe grupy III-V rozrzedzone azotem

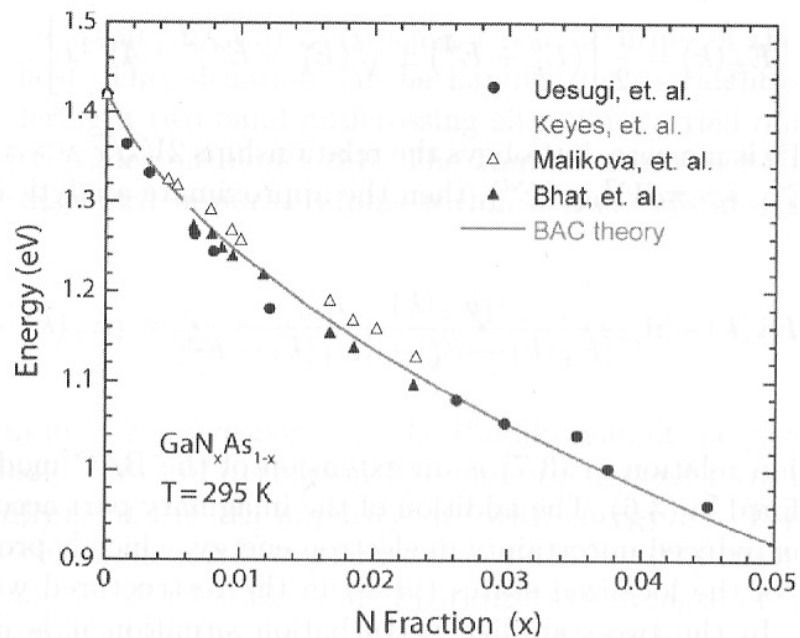
Półprzewodniki III-V rozrzedzone azotem cieszą się dużym zainteresowaniem od początku lat 90, poprzedniego wieku. Ich niezwykle i unikalne właściwości fizyczne były i są obecnie eksploatowane z aplikacyjnego i naukowego punktu widzenia. Zastąpienie atomów grupy V, niewielką ilości atomów azotu w tradycyjnych stopach półprzewodnikowych takich jak GaAs czy GaP, silnie wpływa na modyfikację dotychczasowych właściwości fizycznych. Doprowadziło to w rezultacie do silnego rozwoju aplikacji opartych o materiał III-V-N między innymi diod luminescencyjnych, laserów, ogniw słonecznych, lusterek półprzewodnikowych, wzmacniaczy optycznych, fotodetektorów czy modulatorów. Rozwój tych materiałów stworzył również możliwość budowy układów zintegrowanych łączących w sobie dotychczasową dobrze poznaną i rozwiniętą technologię krzemową ze współczesną technologią optoelektroniczną bazującą na stopach III-V-N w zakresie średniej podczerwieni.

Najistotniejszą cechą badanej grupy materiałowej należy jest silnie zmodyfikowana struktura pasmowa związana z wbudowaniem się atomów azotu do struktury krystalicznej. Jak można zauważyć na Rys. 3.1, pasmo przewodnictwa, w zależności od położenia poziomu azotowego zostaje rozszczepione na dwa podpasma. Jedno poniżej energii niższej zwane E- oraz drugie o energii wyższej od poziomu azotowego zwane E+. Taka silna ingerencja w zmianę struktury energetycznej, wywołana pojawieniem się atomów azotu w arsenku powoduje również powstanie dużej liczby defektów m. in. kompleksów par atomów azotu NN oraz większych ich aglomeracji w postaci klasterów.

Drugą bardzo interesującą cechą związków III-V-N jest bardzo silna redukcja wartości przerwy wzbronionej, której zależność od zawartości procentowej azotu przedstawiona została na Rys. 3.2. Zmiana przerwy



Rys. 3.1 Schemat struktury energetycznej przedstawiający rozszczepienie pasma przewodnictwa na dwa podpasma E- oraz E+. Dodatkowo przedstawione zostało położenie poziomu N w przypadku gdy poziom N jest wyizolowany oraz w przypadku gdy tworzą się pary NN lub klastera (1).

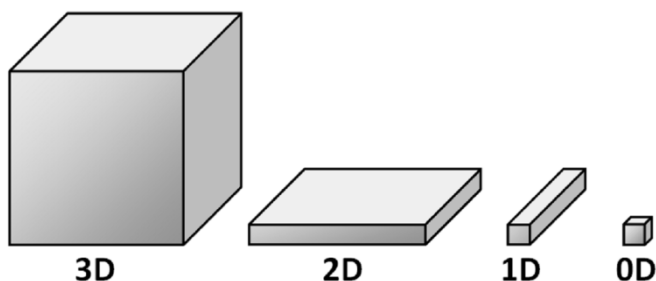


Rys. 3.2 Wartości przerwy wzbronionej w zależności od zawartości azotu w GaAsN. Zestawienie rezultatów eksperymentalnych wraz z przewidywaniami modelu BAC (1)(9)(10)(11)(12).

wzbronionej w materiale GaAsN/GaAs szacowana jest na ok. 100-150 meV, wg. modelu BAC (*ang. Band-Anticrossing model*) przy wprowadzeniu do struktury 1 % atomów azotu. Tak silne zmniejszenie  $E_g$  powoduje, możliwość osiągnięcia emisji optycznej, w zakresie II oraz III okna światłowodowej telekomunikacji (1.3  $\mu\text{m}$  oraz 1.55  $\mu\text{m}$ ) przy użyciu struktur InGaAsN oraz InGaAsNSb (1.55  $\mu\text{m}$ ). Praktyczne wykorzystanie struktur III-V-N jest więc niezwykle ważne ze względu na silnie rozwijający się rynek telekomunikacji światłowodowej. Dążenie do maksymalnego wykorzystania III okna telekomunikacyjnego spowodowane jest chęcią przesyłania informacji na coraz większe odległości przy mniejszych stratach sygnału we włóknach światłowodowych oraz niższymi kosztami eksploatacji ze względu na znacznie rzadsze wykorzystanie wzmacniaczy optycznych.

### 3.1 Znaczenie niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych we współczesnych przyrządach

Ograniczenie przestrzenne ruchu nośników w strukturach niskowymiarowych, w znaczący sposób modyfikuje strukturę energetyczną i wpływa na zmianę właściwości fizycznych. W najbardziej ogólnym przypadku, gdy mamy do czynienia z litym kryształem, ruch nośników nie jest w żaden sposób ograniczony przestrzennie.



Rys. 3.3 Rodzaje struktur niskowymiarowych: lity kryształ (3D), studnia kwantowa (2D), drut kwantowy (1D) oraz kropka kwantowa (0D)

Rys. 3.3 poglądowo przedstawia rodzaje struktur niskowymiarowych. Jeśli zmniejszeniu ulegnie jeden z rozmiarów struktury, otrzymamy studnię kwantową. Ruch nośników wtedy dopuszczony jest jedynie w płaszczyźnie studni. Dalsze ograniczanie wymiarów prowadzi do otrzymania drutu kwantowego. Natomiast zmniejszenie wszystkich wymiarów do kilku nanometrów spowoduje powstanie obiektu zwanego kropką kwantową.

Podstawową wielkością charakteryzującą struktury półprzewodnikowe jest funkcja gęstości stanów dla nośników prądu, która wraz ze zmianą wymiarowości struktury ulega modyfikacji. Funkcja gęstości stanów wyznacza ilość możliwych stanów energetycznych przypadających na jednostkę objętości oraz przedział energii ( $E, E+dE$ ). Przy opisie funkcji gęstości stanów, w

najprostszym przypadku, zakłada się izotropowość materiału półprzewodnikowego, paraboliczność pasm energetycznych, a także sferyczność izopowierzchni energii. Przy takich założeniach funkcja gęstości stanów dla elektronów paśmie przewodnictwa przyjmuje postać:

$$\rho(k) = \frac{dn(k)}{dk} \quad (9)$$

gdzie  $k$  jest wektorem falowym, a  $n(k)$  jest liczbą stanów elektronowych zawartych w nieskończenie małym obszarze  $d^m k$  wokół wektora  $k$  (gdzie  $m=3, 2, 1$ , odpowiednio dla litego kryształu, studni kwantowej i drutu kwantowego). Dodatkowo przy uwzględnieniu występowania degeneracji poziomów ze względu na spin, w powyższym równaniu należy uwzględnić dodatkowo czynnik 2. Funkcję gęstości stanów można również przedstawić w zależności od energii. Należy wtedy wykorzystać związek zachodzący pomiędzy energią, a wektorem falowym:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (10)$$

gdzie  $m^*$  jest masą efektywną elektronu. Dzięki tej relacji możemy funkcję gęstości stanów przedstawić w postaci:

$$\rho(E) = \frac{dn(E)}{dE} \quad (11)$$

W odniesieniu do kryształu litego oraz uwzględnieniu jego nieskończonych wymiarów, spektrum energetyczne nośnika w paśmie przewodnictwa jest ciągłe. Możemy dzięki temu wprowadzić współrzędne sferyczne do równania

$$\rho(k) = \frac{dn(k)}{dk} \quad (12)$$

W takim przypadku funkcja  $n(k)$  oznacza liczbę stanów zawartych pomiędzy powierzchniami sferycznymi o promieniach  $k$  oraz  $k+dk$ :

$$n^{3D}(k) \propto k^2 dk \quad (13)$$

Przy takim założeniu, funkcja gęstości stanów przyjmuje postać:

$$\rho^{3D}(E) \propto \sqrt{E} \quad (14)$$

Jeśli wprowadzimy ograniczenie jednego wymiaru, otrzymamy strukturę zwaną studnią kwantową (2D). Ruch nośników, w studni może zachodzić w całej płaszczyźnie studni. Natomiast w kierunku prostopadłym do płaszczyzny studni ruch nośników jest skwantowany co oznacza, że nośniki mogą obsadzać tylko stany elektronowe o dyskretnych poziomach energii. Efektem tego zjawiska jest powstanie podpasem, których krawędzi (dla  $k=0$ ) odpowiadają poziomom energetycznym w studni kwantowej. W tym przypadku liczba stanów energetycznych opisana jest zależnością:

$$n^{2D}(k) \propto k dk \quad (15)$$

Funkcję łączną gęstość stanów można opisać wyrażeniem:

$$\rho^{2D}(E) \propto \sum_i \theta(E - E_i) \quad (16)$$

gdzie  $i$  oznacza numer podpasma znajdującego się w studni kwantowej,  $\theta$  jest funkcją Heaviside'a ( $\theta(x) = 1$  dla  $x \geq 0$ ,  $\theta(x) = 0$  dla  $x < 0$ ). Wynika z tego, że funkcja gęstości stanów w tym przypadku ma charakter schodkowy. Wartości energii odpowiadające krawędziom kolejnych podpasem zmieniają się w sposób skokowy, natomiast dla energii poniżej poziomu podstawowego funkcja gęstości stanów przyjmuje wartość zero.

W przypadku redukcji kolejnego wymiaru, otrzymujemy strukturę zwaną drutem kwantowym (1D). Funkcją łącznej gęstości stanów w tym przypadku przyjmuje postać:

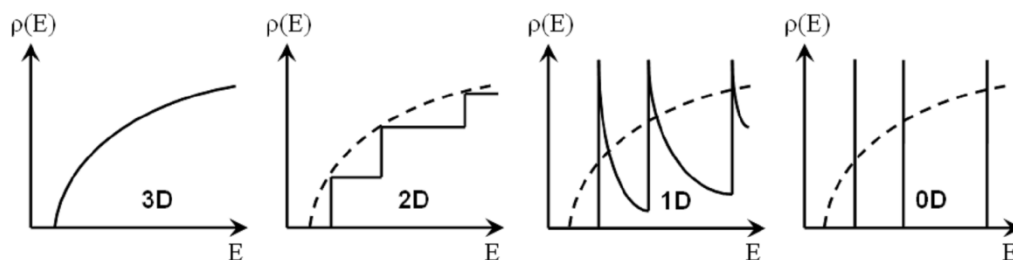
$$\rho^{1D}(E) \propto \sum_i \frac{1}{\sqrt{E - E_i}} \theta(E - E_i) \quad (17)$$

Ma postać ostrych maksimum o charakterze odwrotności pierwiastka, występujących przy wartościach energii odpowiadającym krawędziom kolejnych podpasm.

Gdy w strukturze wszystkie trzy wymiary będą rzędu kilku lub kilkunastu nanometrów otrzymamy obiekt quasi-zerowymiarowy zwany kropką kwantową (0D). W tym przypadku funkcja łącznej gęstości stanów wraza się zależnością:

$$\rho^{0D}(E) \propto \sum_i \delta(E - E_i) \quad (18)$$

Można zatem zauważyć, że funkcja będzie miała charakter dyskretnej linii odpowiadających kolejnym poziomom energetycznym. W pozostałym obszarze funkcja gęstości stanów przyjmuje wartość zero. Dodatkowo w rzeczywistych obiektach kwantowych następuje poszerzenie dyskretnej linii funkcji gęstości stanów, za co odpowiada nieznaczny rozrzut wymiarów fizycznych obiektu kwantowego oraz skończony czas życia nośników zajmujących odpowiednie stany energetyczne.

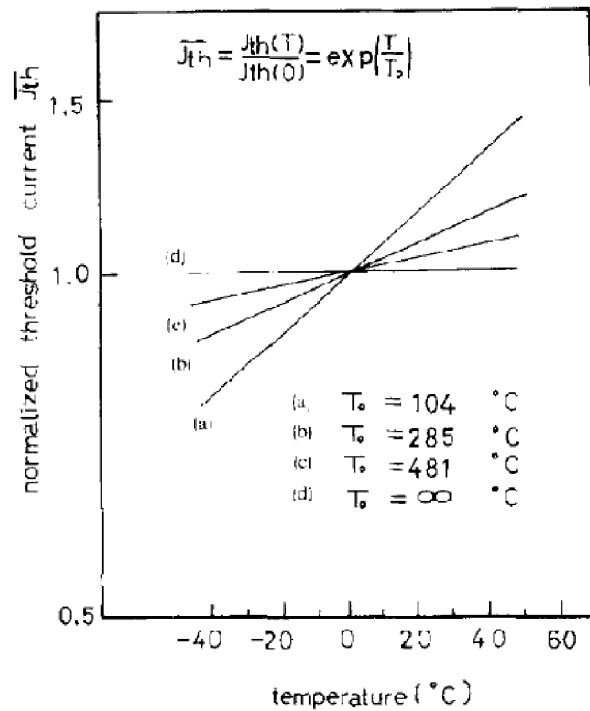


**Rys. 3.4** Schematyczne zobrazowanie funkcji gęstości stanów w strukturach o różnej wymiarowości: 3D – lity kryształ, 2D – studnia kwantowa, 1D – drut kwantowy, 0D – kropka kwantowa. Dodatkowo w celu odniesienia się do funkcji gęstości stanów w przypadku 3D, w układach o zmniejszonej wymiarowości, została naniesiona linia przerywaną funkcja gęstości stanów dla litego kryształu



Zależność funkcji gęstości stanów została przedstawiona schematycznie na Rys. 3.4, dla wszystkich przedstawionych rodzajów struktur niskowymiarowych.

Z punktu widzenia przyrządów, zmiana funkcji gęstości stanów przekłada się w sposób bezpośredni na parametry pracy tych urządzeń. Na początku lat 80, ubiegłego wieku, pokazano teoretyczne przewidywania wpływu zmiany wymiarowości struktury na jeden z głównych parametrów charakteryzujących lasery półprzewodnikowe, a mianowicie prąd progowy (13). Na Rys. 3.5 pokazana jest zależność temperaturowa prądu progowego dla laserów bazujących na litym kryształach, studniach kwantowej, drutach kwantowych oraz kropkach kwantowych.



Rys. 3.5 Teoretyczna zależność prądu progowego otrzymana dla różnych struktur laserowych: a) lity kryształ, b) studnia kwantowa, c) druty kwantowe, d) kropki kwantowej (13)

Dla litego kryształu uwidoczniła się silna zależność prądu progowego od temperatury. Jeśli dokona się obniżenia wymiarowości nanostruktury

wykorzystanej jako medium aktywne lasera, zauważyć można zmniejszenie wpływu temperatury na zależność prądów progowych. Oczywiście najmniejszy wpływ temperatury na prąd progowy jest w przypadku wykorzystania w części aktywnej kropek kwantowych. W tym przypadku, w granicy teoretycznej prąd progowy nie powinien zależeć od temperatury. Wynika to z faktu dyskretnego widma funkcji gęstości stanów w kropkach kwantowych oraz relatywnie dużej odległości pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi. W przypadku wykorzystania studni kwantowej jako obszaru czynnego lasera, wstrzyknięte nośniki mogą poruszać się tylko w płaszczyźnie studni kwantowej. Taki sposób poruszania się nośników, stwarza im możliwość ucieczki bo brzegów struktury oraz zwiększa prawdopodobieństwo zajścia zjawiska rekombinacji niepromienistej. Jednak, pomimo możliwości wystąpienia potencjalnych strat, lasery półprzewodnikowe oparte o studnie kwantowe są powszechnie wykorzystywane ze względu na niższą wartość prądu progowego potrzebnego do uzyskania akcji laserowej, w porównaniu do laserów działających na materiale objętościowym. Obniżenie wartości prądu progowego, jest istotne nie tylko punktu widzenia samego laserowania przyrządu. Niższa wartość prądu progowego oznacza również mniejsze ilości wydzielonego ciepła, które musi zostać odprowadzone z przyrządu w celu zachowania parametrów jego pracy. Mniejsze ilości wydzielanego ciepła nie wymagają tym samym dużych i skomplikowanych układów chłodzących (często z wymuszonym obiegiem powietrza lub wody), dzięki czemu takie przyrządy są kompaktowe i mają dużo większą szansę być wykorzystane w zintegrowanych układach przemysłowych.

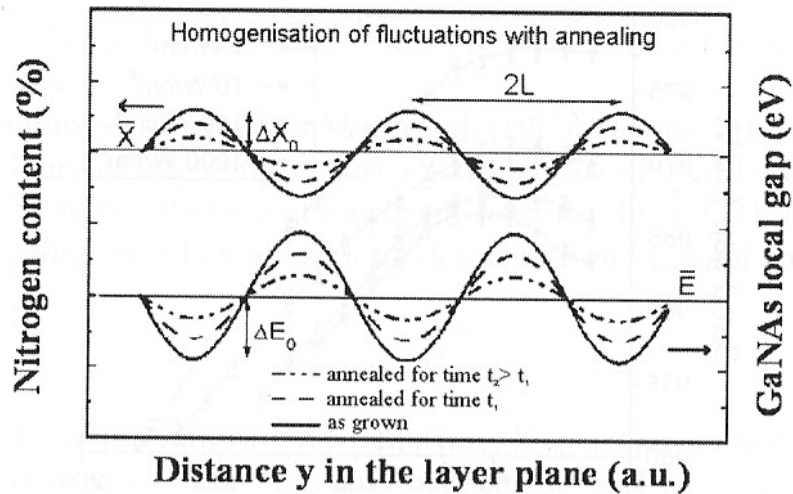
### **3.2 Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe grupy III-V-N oraz możliwości modyfikacji ich właściwości optycznych.**

Ze względu na coraz większe znaczenie przesyłu informacji za pomocą włókien światłowodowych, następuje wzrost zapotrzebowania na sprawniejsze lasery półprzewodnikowe działające w zakresie optycznym 1.3  $\mu\text{m}$  oraz 1.55  $\mu\text{m}$ . Stosowanie struktur III-V-N, opartych o stopy InGaAsN na podłożach GaAs oraz InP wymaga użycia dużych koncentracji azotu w strukturze krystalicznej. Degradujący wpływ wysokiego procentowego udziału azotu manifestuje się powstaniem wielu defektów w strukturze. Wynikają one z wbudowywania się atomów azotu do struktury (np. pojawienie się różnych otoczeń azotowych, ustawienie się atomów azotu w pozycjach między węzłowych itp.) oraz tak jak to ma miejsce w materiale GaAsN zwiększania się niedopasowania sieciowego pomiędzy podłożem, a osadzaną warstwą zawierającą azot. Wysokie niedopasowanie sieciowe, jest również bogatym źródłem defektów sieci krystalicznej np.: dyslokacji. Dodatkowo w strukturach III-V-N możemy wyróżnić całą gamę defektów punktów m. in. międzywęzłowe ustawienie atomów azotu (14), wakansje galowe (15) oraz podstawienia atomów galu w miejsce atomów arsenu ( $\text{Ga}_{\text{As}}$ ) (16). W skrajnym przypadku przy bardzo dużej liczbie defektów, struktura przestaje być czynna optycznie (przewaga procesów rekombinacji niepromienistej nad rekombinacją promienistą), co z punktu widzenia lasera oznacza brak możliwości wykorzystania takiej struktury jako części aktywnej.

Istnieją możliwości poprawy jakości optycznej, struktur bazujących na materiałach III-V-N. W celu zmniejszenia naprężeń występujących w strukturach pomiędzy podłożem, a warstwą aktywną InGaAsN, stosuje się pośrednie warstwy z GaAsN, których zadaniem jest skompensowanie dużej różnicy w stałych sieci pomiędzy podłożem oraz warstwą docelową. Relatywne zmniejszenie naprężeń występujących w strukturze, przekłada się tym samym na bardziej jednorodną sieć (mniej zdefektowaną) strukturę krystalograficzną. Dodatkowo można

modyfikować sam proces wzrostu. W zależności od użytych stosunków par gazów grupy III-V oraz par azotu w trakcie wzrostu, po osadzeniu się warstw otrzymuje się różnorodne konfiguracje otoczeń atomowych. Przez zmianę wzajemnych relacji ciśnień par gazów grupy III-V i par azotu w trakcie procesu wzrostu można kontrolować, czy atom azotu ma otoczenie w pełni galowe lub indowe, czy raczej jest to otoczenie z różną ilością atomów indu i galu.

Kolejną metodą poprawy jakości takich struktur jest poddanie, struktur po ukończonym procesie wzrostu, wygrzaniu w wysokich temperaturach. Wygrzewanie *in situ* lub po ukończonym wzroście jest metodą standardową w tej grupie materiałowej. Stosuje się ją w celu poprawy właściwości optycznych materiałów opartych o GaAsN oraz InGaAsN. W trakcie wygrzewania dochodzi do migracji atomów przez obszar struktury i następuje eliminacja różnorodnych defektów punktowych, które powstały w trakcie prowadzenia wzrostu struktury(17)(18). Wygrzewania materiałów rozrzedzonych azotem powoduje wzrost intensywności emisji, słabszy zanik termiczny emisji oraz zmniejszenie się szerokości połówkowej emisji (FWHM). Efektem wygrzewania jest także przesunięcie emisji w kierunku wyższych energii, wynikające ze zmniejszenia się zawartości azotu w strukturze oraz zmiany profilu składu. Proces wygrzewania może również przebiegać z uwzględnieniem zmiany trzech czynników, jakimi są temperatura procesu, czas jego trwania oraz atmosfera w jakiej jest przeprowadzany. Wpływ tego procesu na strukturę energetyczną oraz koncentrację azotu, został zilustrowany na Rys. 3.6 (19). Przedstawia on wpływ wygrzewania na zmniejszenie fluktuacji zawartości azotu w materiale GaAsN, a co za tym idzie na lokalne ujednorodnienie wartości przerwy wzbronionej. Struktura nie poddana wygrzewaniu charakteryzuje się największymi fluktuacjami koncentracji atomów azotu. Poddanie takiej struktury wygrzaniu, zmniejsza lokalną aglomerację atomów azotu, prowadząc do ujednorodnienia profilu składu. Dodatkowo im proces wygrzewania przebiegał dłużej tym struktura powinna charakteryzować się coraz mniejszymi fluktuacjami składu.



Rys. 3.6 Schematyczne przedstawienie wpływu procesu wygrzewania na zmniejszenie fluktuacji zawartości atomów azotu oraz ujednoczenie profilu składu w przykładowej strukturze.(19)

Mimo zastosowania wszystkich metod poprawy właściwości optycznych czteroskładnikowych stopów grup III-V-N, otrzymane rezultaty nie zawsze są satysfakcjonujące. Kolejnym sposobem otrzymywania materiałów emitujących w zakresie  $1.55 \mu\text{m}$  jest wprowadzenie dodatkowego piątego składnika do warstwy aktywnej lasera antymonu. Po raz pierwszy zostało to zademonstrowane przez Yang *et al.* (20). W materiałach zawierających antymon, możliwe staje się zmniejszenie zawartości atomów azotu, które wpływają negatywnie na strukturę krystaliczną. Stopy pięcioskładnikowe charakteryzują się także, stałą sieci zbliżoną do stałej sieci podłoża GaAs. Dodatkowo, atomy antymonu pełnią rolę surfaktantu zmniejszając swobodną energię powierzchni, ograniczając dyfuzję atomów oraz zapobiegają tworzeniu się wysp (przejścia we wzrost 3D) oraz nie dopuszczają do lokalnej segregacji osadzanego materiału (21). Stwarza to możliwości wzrostu wysokiej jakości studni kwantowych opartych o InGaAsNSb bezpośrednio na podłożu GaAs, emitujących z dużą efektywnością w interesującym nas zakresie spektralnym (22).

## 4 Wyniki badań optycznych

W kolejnych podrozdziałach, zostaną opisane wyniki badań nad właściwościami optycznymi warstw i studni kwantowych opartych o materiał InGaAsNSb na podłożu z arsenku galu oraz fosforu indu.

W celu określenia optymalnych parametrów wzrostu oraz parametrów procesu wygrzewania, zbadane zostaną poszerzenia energetyczne przejść optycznych, a także analizie zostanie poddana zmiana intensywności emisji fotoluminescencji z badanych próbek poddanych procesowi wygrzewania w różnych temperaturach.

W dalszej części rozprawy omówione zostaną struktury InGaAsN/GaAs z wysoką zawartością azotu i indu oraz różnej grubości studni kwantowych. Określone zostaną parametry Varshniego oraz Bosego-Einsteina wynikające z teoretycznego dopasowania eksperymentalnych zaników intensywności przejść optycznych, w szerokim zakresie temperatur od 10 K do 320 K.

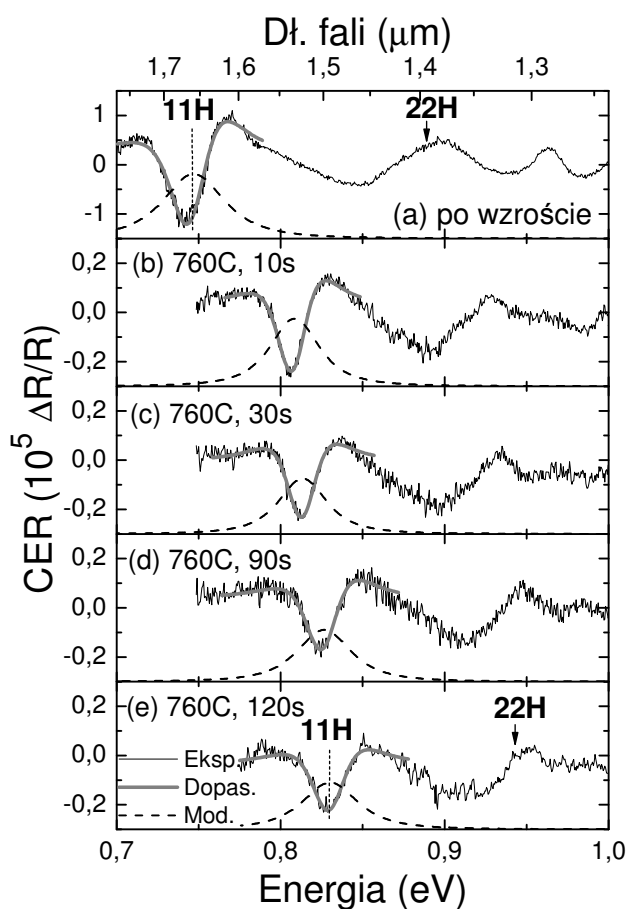
W dalszej części przedstawione będą badania dotyczące wpływu procesu wzrostu oraz zastosowanych różnych stosunków ciśnień par arsenu do par gazów grupy III. Omówiony zostanie wpływ zmiany otoczenia atomu azotu przez atomy galu i arsenu na właściwości optyczne badanych struktur. Przeanalizowany również wpływ wynikający z wykorzystania różnej mocy źródła plazmy azotowej w trakcie procesu wzrostu na właściwości optyczne studni kwantowych InGaAsN/GaAs. Określone zostanie, także optymalne otoczenie atomów azotu w badanych strukturach przez atomy indu i galu.

#### 4.1 Wpływ parametrów procesu wzrostu i wygrzewania studni kwantowych InGaAsNSb/GaAs na właściwości optyczne

W celu uzyskania laserów pracujących w III oknie telekomunikacyjnym (1.55  $\mu\text{m}$ ), jako część aktywną można wykorzystywać studnie kwantowe InGaAsNSb/GaAs (23)(24). Wprowadzenie antymonu do struktur InGaAsN znacząco poprawia ich właściwości optyczne wykorzystywane przy budowie laserów. Obecnie prowadzone są badania nad określeniem optymalnych parametrów wzrostu materiału InGaAsNSb, a także nad optymalizacją procesu wygrzewania otrzymanych struktur po ukończonym wzroście (z uwzględnieniem procesu wygrzewania *ex situ*) (25)(23). W celu zbadania wpływu różnych parametrów wzrostu struktur oraz wpływu procesu wygrzewania na właściwości optyczne, wykorzystano 3 zestawy struktur. Były one zróżnicowane pod względem temperatury i czasu wygrzewania oraz stosunku ciśnień wiązek par atomów grupy III i V panującym w trakcie wzrostu (*BEP ang. Beam-equivalent pressure*).

Wzrost wszystkich badanych struktur został przeprowadzony w Solid State and Photonics Laboratory, na Uniwersytecie Stanforda w Stanach Zjednoczonych przy wykorzystaniu metody epitaksji z wiązki molekularnej (*ang. Molecular Beam Epitaxy*), na podłożu z arsenku galu o orientacji (001) i domieszkowanym na typ n. Wszystkie badane struktury w części aktywnej zawierały studnię kwantową InGaAsNSb o grubości 7 nm, umieszczoną z obu stron pomiędzy barierami z GaAsN o grubościach 20 nm, których wzrost przeprowadzony był w temperaturze 440 °C. Część aktywna struktur umieszczona została na warstwie buforującej z GaAs o grubości 300 nm oraz od góry przykryta została warstwą GaAs o grubości 50 nm, wzrost której został przeprowadzony w temperaturze 580 °C. Stosunek ciśnień wiązek par gazów grupy V do grupy III wynosił 20:1, w przypadku pierwszej serii badanych struktur. Proces wygrzewania przeprowadzono w temperaturze wynoszącej 760 °C, a czas

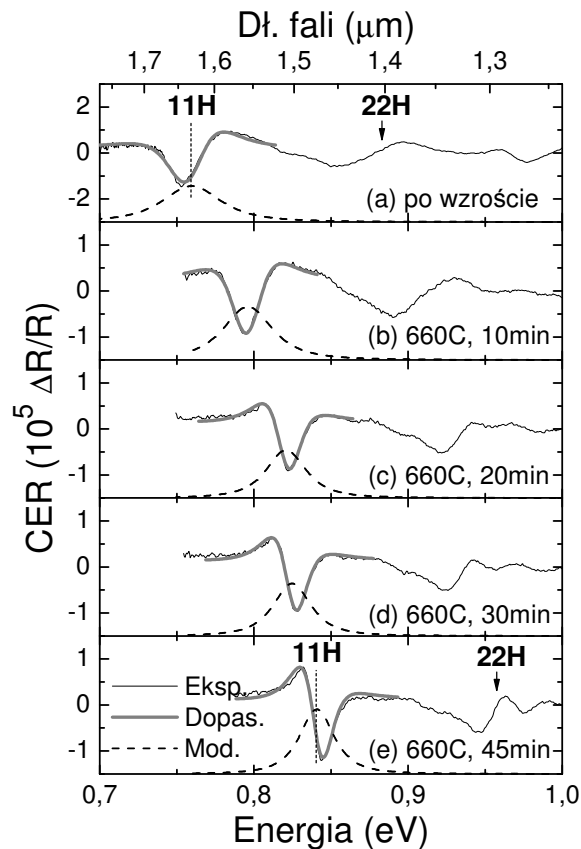
jego trwania zmieniał się od 10 s do 120 s. Proces wzrostu kolejnych dwóch serii struktur był przeprowadzony przy wzajemnym stosunku ciśnień wiązek par gazów grupy V do grupy III wynoszącym 11:1. Wyrzewanie struktur przeprowadzono w niższych temperaturach, w porównaniu do pierwszej serii, wynoszących odpowiednio 660 °C oraz 720 °C. Jednak w odróżnieniu od serii pierwszej, znacząco wydłużono czas trwania procesu wyrzewanania, który zmieniał się w zakresie od 10 min do 60 min.



**Rys. 4.1** Widma CER w temperaturze pokojowej ograniczone do obszaru spektralnego zawierającego przejścia optyczne ze studni kwantowych InGaAsNSb/GaAsN, których wzrost był przeprowadzony przy stosunku ciśnień par gazów grupy V-III wynoszącym 20:1 i wyrzanych w temperaturze 760 °C.

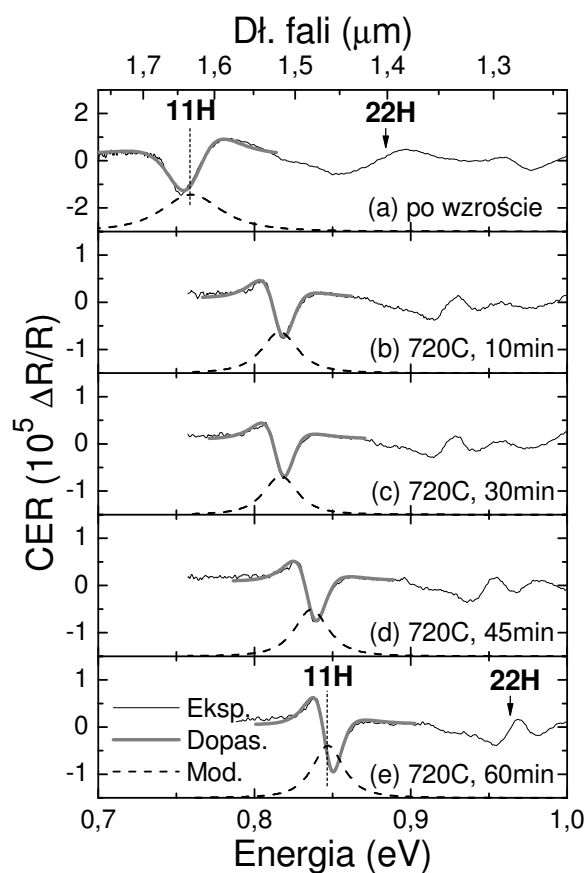


Na Rys. 4.1 do Rys. 4.3 przedstawione zostały widma bezkontaktowego elektroodbicia uzyskane dla struktur badanych bezpośrednio po wzroście, jak również dla struktur poddanych procesowi wygrzewania zawierających studnie kwantowe InGaAsNSb/GaAsN. Identyfikacja przejść optycznych była możliwa dzięki obliczeniom energii przejść, w modelu masy efektywnej, które zostały przeprowadzone przez dr hab. R. Kudrawca (26). Opis przejść optycznych w notacji  $kIH$ , odpowiada przejściom optycznym pomiędzy  $k$  poziomem ciężkodziurowym w paśmie walencyjnym, a  $I$  poziomem elektronowym w paśmie przewodnictwa.



**Rys. 4.2** Widma CER w temperaturze pokojowej ograniczone do obszaru spektralnego zawierającego przejścia optyczne ze studni kwantowych InGaAsNSb/GaAsN, których wzrost był przeprowadzony przy stosunku ciśnień par gazów grupy V-III wynoszącym 11:1 i wygrzanych w temperaturze 660 °C.

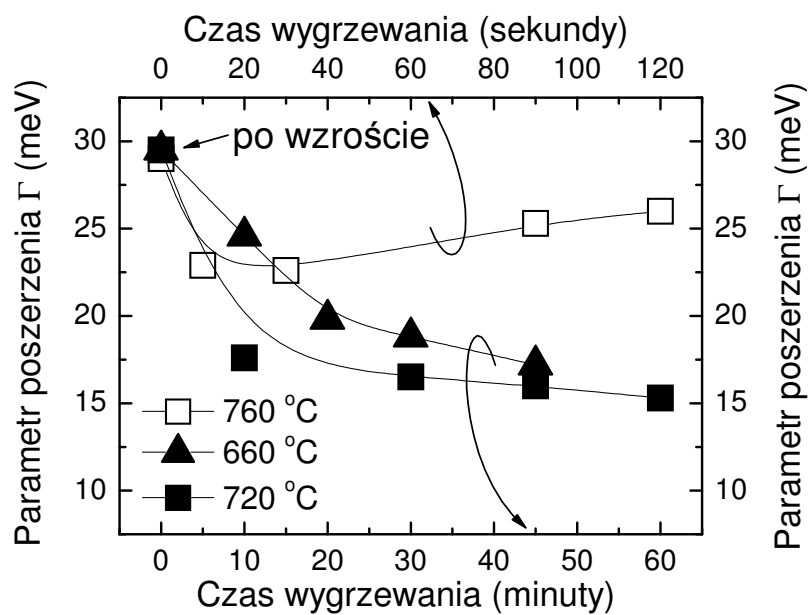
Dla struktur z Rys. 4.2 i Rys. 4.3 zaobserwowano analogiczne przejścia optyczne  $11H$  oraz  $22H$ , w tym samym obszarze spektralnym jak dla struktury na Rys. 4.1. Poddanie badanych struktur procesowi wygrzewania spowodowało zmniejszenie się wartości energii wszystkich przejść optycznych i przesunięcie jej w stronę wyższych energii (*ang. Blueshift*). Jest to znany efekt, obserwowany wcześniej w tej grupie materiałów (27).



**Rys. 4.3** Widma CER w temperaturze pokojowej ograniczone do obszaru spektralnego zawierającego przejścia optyczne ze studni kwantowych InGaAsNSb/GaAsN, których wzrost był przeprowadzony przy stosunku ciśnień par gazów grupy V-III wynoszącym 11:1 i wygrzanych w temperaturze 720 °C.

W celu dokładnego wyznaczenia wartości energii stanu podstawowego i wartości poszerzenia energetycznego, wykorzystano standardową metodę dopasowania wyników eksperymentalnych, opartych o krzywą teoretyczną przedstawioną równaniem 3 w rozdziale 2.1.

Na Rys. 4.4 zestawione zostały wartości poszerzenia energetycznego przejścia energetycznego  $11H$  (parametru  $\Gamma$ ) dla wszystkich badanych struktur. Po pierwsze należy zauważyć, że poszerzenie stanu podstawowego dla struktur nie poddanych wygrzewaniu ma tą samą wartość ok. 30 meV niezależnie od wzajemnego stosunku ciśnień par wiązek gazów grupy V-III. Potwierdza to, że jakość optyczna badanych próbek jest bardzo podobna.



Rys. 4.4 Parametr  $\Gamma$  (poszerzenie energetyczne) dla przejścia  $11H$

Poddanie struktur procesowi wygrzewania, powoduje zmianę wartości parametru poszerzenia  $\Gamma$ . Dla pierwszej grupy struktur, wygrzewanych w temperaturze 760 °C, zmniejszenie wartości poszerzenia stanu podstawowego występuje tylko dla czasów wygrzewania 10-30 s. Dla dłuższych czasów wygrzewania, powyżej 30 s obserwujemy zwiększenie poszerzenia przejścia  $11H$ .

W tak wysokiej temperaturze wygrzewania występuje bardzo silna dyfuzja atomów w obszarze studni kwantowej i doprowadza to do powstania bardzo dużej liczby defektów ze względu na dużą niestabilność termodynamiczną panująca w trakcie procesu. Efektem tego jest powstanie silnej fluktuacji składu materiału użytego do wzrostu studni kwantowej i silne zróżnicowanie otoczeń atomów azotu.

Dla próbek wygrzewanych w niższych temperaturach 660 °C i 720 °C obserwowane jest stałe zmniejszanie się wartości poszerzenia energetycznego w całym zakresie czasów, w jakich był przeprowadzony proces wygrzewania. Dla próbek wygrzewanych w temperaturze 660 °C przez 45 min, możemy zaobserwować zmniejszenie się wartości parametru  $\Gamma$  do wartości ok. 17 meV.

Próbki wygrzewane w temperaturze 720 °C, charakteryzują się silnym zmniejszeniem poszerzenia energetycznego stanu podstawowego, które jest obserwowane po wygrzewaniu struktury przez okres 10 min. Jednak przy wydłużeniu procesu wygrzewania obserwujemy powolne, ale systematyczne dalsze zwężanie się rezonansu przejścia  $11H$  i osiągnięcie minimalnej wartości po 60 min. Po tak długim wygrzaniu wartość poszerzenia energetycznego przejścia związanego ze stanem podstawowym osiągnęła wartość 15 meV. Taka szerokość linii spektralnej nie była do tej pory obserwowana w tej grupie materiałowej, w tym zakresie spektralnym.

Tak małe poszerzenie stanu podstawowego, które zostało zaobserwowane w trakcie przeprowadzonych badań, świadczy o fakcie silnego wpływu procesu wygrzewania na zmiany zachodzące w strukturze krystalicznej badanego materiału. W trakcie wygrzewania usuwane są defekty występujące w sieci krystalicznej, a dyfundujące atomy przez obszar studni kwantowej zaczynają tworzyć ujednoczoną strukturę krystaliczną, a co z tym jest związane ujednocza się profil składu studni kwantowej.

W literaturze znajdują się doniesienia o fakcie występowania oddzielnych rezonansów o minimalnie różnej energii przejścia optycznego, w obszarze energii

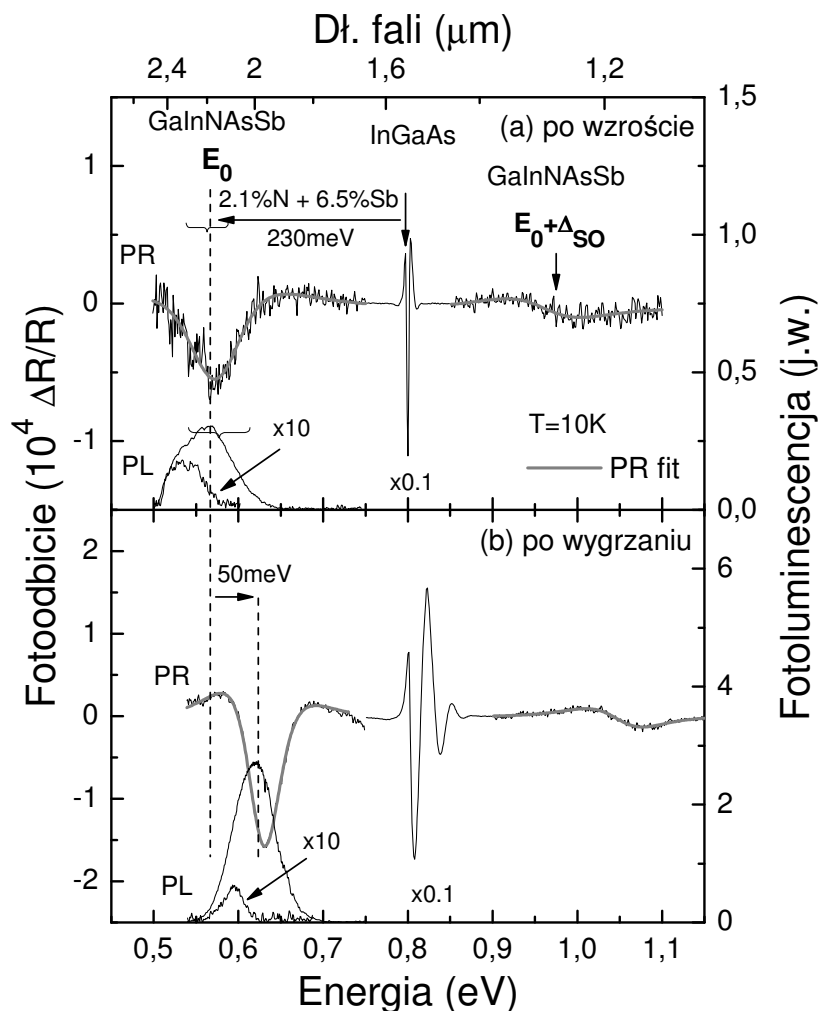
stanu podstawowego. Jest to związane z istnieniem różnych otoczeń azotowych (27)(28)(29). Otrzymana wartość poszerzenia energetycznego dla struktury wygrzanej w optymalnej temperaturze 720 °C sugeruje, że w badanych strukturach występuje jednorodne otoczenie atomów azotu przez tomy galu i indu.

## 4.2 Wpływ procesu wygrzewania na właściwości emisyjne i absorpcyjne warstw InGaAsNSb/InP emitujących w zakresie spektralnym ok. 2 $\mu\text{m}$

InGaAsNSb na podłożu z fosforu indu, oferuje właściwości fizyczne które mogą zostać wykorzystane w przyrządach optoelektronicznych pracujących w zakresie spektralnym ok. 2  $\mu\text{m}$ . Wykorzystanie podłoża z InP pozwala na wzrost struktur dopasowanych sieciowo do podłoża. Dzięki temu możliwe staje się otrzymanie emisji z tego typu struktury w obszarze spektralnym ok. 2  $\mu\text{m}$ . Jest to niezwykle korzystne z punktu widzenia konstrukcji nowoczesnych laserów pracujących w zakresie średniej podczerwieni. Z drugiej strony metodyka prowadzenia wzrostu struktur InGaAsNSb/InP nie jest tak dobrze poznana jak w przypadku wzrostu struktur na podłożu GaAs. Dotychczasowe doniesienia literaturowe przedstawiają materiał InGaAsNSb/InP jako możliwy do potencjalnego wykorzystania jako część aktywna przyrządów półprzewodnikowych (30) (31). Jednak jak do tej pory nie przeprowadzono systematycznych badań np. nad zanikiem termicznym fotoluminescencji, przesunięciem Stokesa, efektem lokalizacji nośników w niskich temperaturach. To znajomość tych informacji w pełni zobrazuje potencjalne możliwości wykorzystania stopu InGaAsNSb/InP w strukturach przyrządowych.

Wzrost struktur przeznaczonych do badań został przeprowadzony również w Solid State and Photonics Laboratory, na Uniwersytecie Stanforda w Stanach Zjednoczonych, ale tym razem na podłożu z fosforu indu typu n, o kierunku krystalograficznym (001) przy wykorzystaniu techniki epitaksji z wiązki molekularnej. Właściwa warstwa o grubości 250 nm została osadzona na warstwie buforującej z  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  o grubości także 250 nm, a następnie przykryta warstwą o tej samej grubości i składzie jak warstwa buforująca. Proces wzrostu warstwy InGaAsNSb odbywał się w temperaturze 400 °C, przy wzajemnym stosunku ciśnienia par arsenu do par gazów grupy III wynoszącym 10:1. Pary azotu były doprowadzone ze źródła plazmy azotowej o mocy 300 W

oraz przepływ gazów wynosił 0.08 sccm. Ciśnienie par antymonu podczas wzrostu wynosiło  $9 \cdot 10^{-8}$  Tora. Po ukończonym wzroście struktura została poddana badaniom strukturalnym (SIMS, MEMS), przeprowadzonym w laboratorium technologicznym na Uniwersytecie Stanforda, w wyniku których ustalono, że zawartość azotu w badanej strukturze jest na poziomie 2.2 % oraz zawartość antymonu wynosi 6.5 %. Następnie badaną strukturę podzielono na mniejsze części i poddano procesowi wygrzewania w różnych temperaturach w przedziale od 640 °C do 720 °C przez czas 1 minuty.



**Rys. 4.5** Niskotemperaturowe widma fotoodbiicia i fotoluminescencji otrzymane dla struktur InGaAsNSb a) zaraz po wzroście, b) poddanej procesowi wygrzewania w 700 °C.

Na Rys. 4.5, zostały porównane widma fotoodbicia i fotoluminescencji otrzymane w temperaturze 10 K dla struktury, która nie była poddana procesowi wygrzewania (Rys. 4.5a) oraz strukturze wygrzanej w 700 °C (Rys. 4.5b). Na obu widmach zaobserwowano silny rezonans znajdujący się przy energii ok. 0.8 eV, związany z absorpcją zachodzącą w warstwie buforowej lub ochronnej. Ze względu na identyczny skład obu warstw nie jest możliwe dokładne określenie w której warstwie zachodzi absorpcja promieniowania. Sygnał ten wykorzystano jako punkt odniesienia w określaniu położenia absorpcji związanej z warstwą InGaAsNSb, ze względu na stałe i niezmiennie położenie energetyczne w procesie wygrzewania. Dodatkowo na obu widmach obserwujemy rezonanse optyczne, których pochodzenie może być utożsamione z odpowiedzią optyczną pochodzącą z warstwy InGaAsNSb ( $E_0$ ) oraz przejścia z rozszczepionym spin-orbitalnie pasmem w paśmie walencyjnym, a pasmem przewodnictwa ( $E_0 + \Delta_{SO}$ ). Poszerzenia energetyczne obu przejść są zdecydowanie większe niż poszerzenie przejścia związanego z warstwami  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Jest to efekt dużej niejednorodności krystalicznej warstwy InGaAsNSb spowodowanej wbudowaniem się wysokiego składu procentowego azotu na wysokim poziomie 2.2 %.

Wprowadzenie do warstwy InGaAs, atomów azotu (2.2 %) oraz antymonu (6.5 %) spowodowało efektywne zmniejszenie się wartości przerwy wzbronionej o 230 meV w stosunku do energii przejścia z warstwy  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Po poddaniu struktury procesowi wygrzewania zaobserwowano efekt przesunięcia się energii  $E_0$  w kierunku wyższych energii o ok. 50 meV. Jednak mimo wygrzania i utraty niewielkiej ilości atomów azotu, wartość przerwy wzbronionej została nadal 180 meV poniżej energii przejścia z warstwy bufora oraz warstwy przykrywającej. Jest to dowód, że przy wykorzystaniu pięcioskładnikowych stopów półprzewodników można przesunąć krawędź absorpcji w kierunku „dalszej” podczerwieni. W literaturze można znaleźć doniesienia o otrzymaniu przerwy wzbronionej o wartości 0.6 eV w strukturach InGaAsN/InP, jednak wymaga to bardzo wysokiej zawartości azotu na poziomie

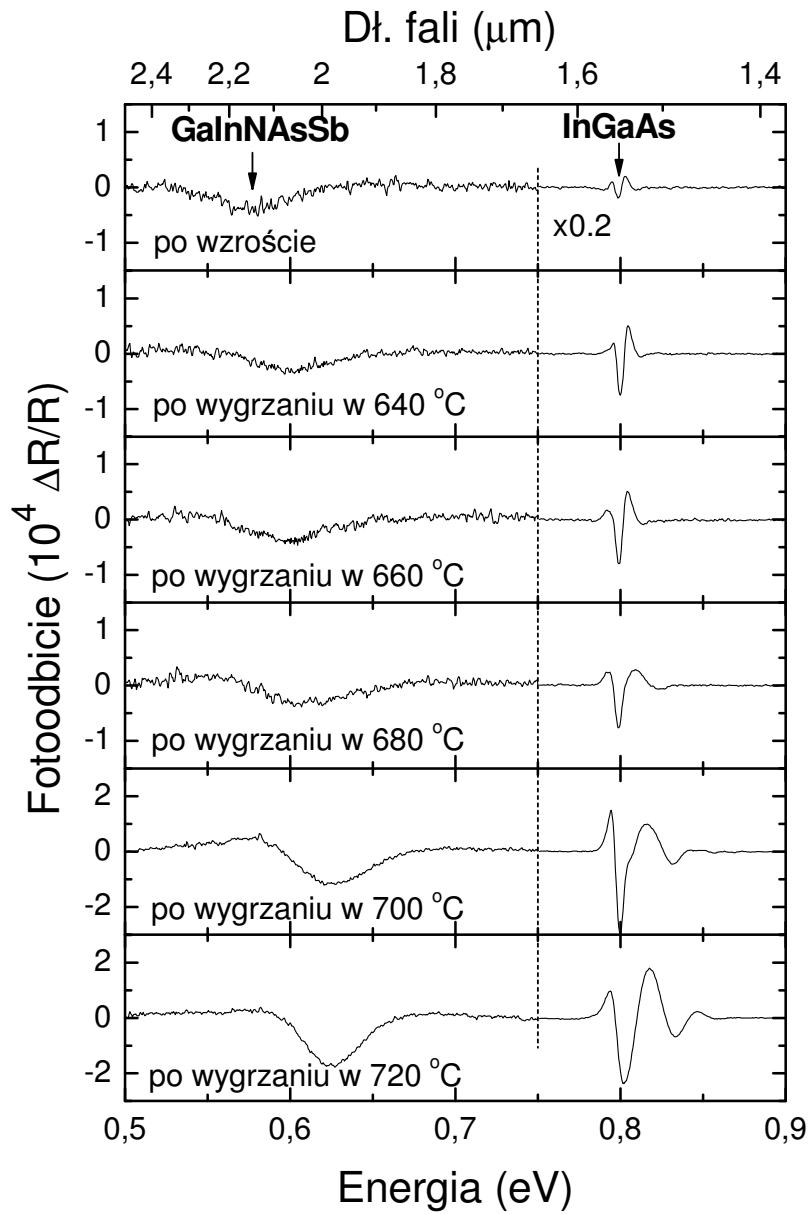


3.25 % w strukturze (30). Zaletą wykorzystania materiału InGaAsNSb/InP jest możliwość otrzymania materiału o takiej samej wartości przerwy energetycznej jak w (30), ale przy wykorzystaniu mniejszej zawartości azotu.

Na Rys. 4.5, zostały również przedstawione rezultaty pomiarów fotoluminescencji przy różnych mocach pobudzenia. Celem jest określenie mechanizmów rekombinacji w niskich temperaturach. Powszechnie wiadomo, że rekombinacja nośników w strukturach rozrzedzonych azotków, w niskiej temperaturze zachodzi przez zlokalizowane ekscytony, ekscytony swobodne lub rekombinacji pasmo-pasmo. W celu zbadania rekombinacji niepromienistej nośników, przeprowadzono pomiary fotoluminescencji w przypadku pobudzenia struktury małą mocą (0.5 mW) oraz dużą mocą (25 mW). Ze względu na zmianę charakteru emisji z emisji ekscytonów zlokalizowanych (przy pobudzaniu małą mocą) na emisję z ekscytonów zdelokalizowanych (przy pobudzaniu dużą mocą) obserwowane powinno być przesunięcie emisji w kierunku wyższych energii. W naszym przypadku zaobserwowano przesunięcie się emisji z 0,53 eV na 0,56 eV w przypadku struktury niepoddanej procesowi wygrzewania, przy zmianie mocy pompowania z 0.5 mW na 25 mW. Dla struktury poddanej procesowi wygrzewania również zaobserwowano przesunięcie się emisji w kierunku krótszych fal o ok. 20 meV. Natomiast w przypadku struktury niepoddanej wygrzewaniu przesunięcie to miało wartość ok. 30 meV. Niższa wartość przesunięcia emisji związana jest ze zmniejszeniem się ilości stanów zlokalizowanych w strukturze, ze względu na poddanie jej wygrzewaniu. W przypadku obu struktur następuje wysycanie się stanów zlokalizowanych wraz ze zwiększaniem mocy pobudzenia oraz następuje dominacja emisji ze stanów zdelokalizowanych w przypadku bardzo silnego pobudzenia.

W dalszej części określono przesunięcie Stokesa, zdefiniowane jako różnica energii przejścia wynikającej z emisji oraz absorpcji. W przypadku gdy nie występuje przesunięcie Stokesa przy zwiększaniu mocy pobudzenia można założyć, że stany zlokalizowanych zostały w pełni zapełnione. W celu określenia przesunięcia Stokesa, przeprowadzono pomiary widm fotoodbicia dla struktur

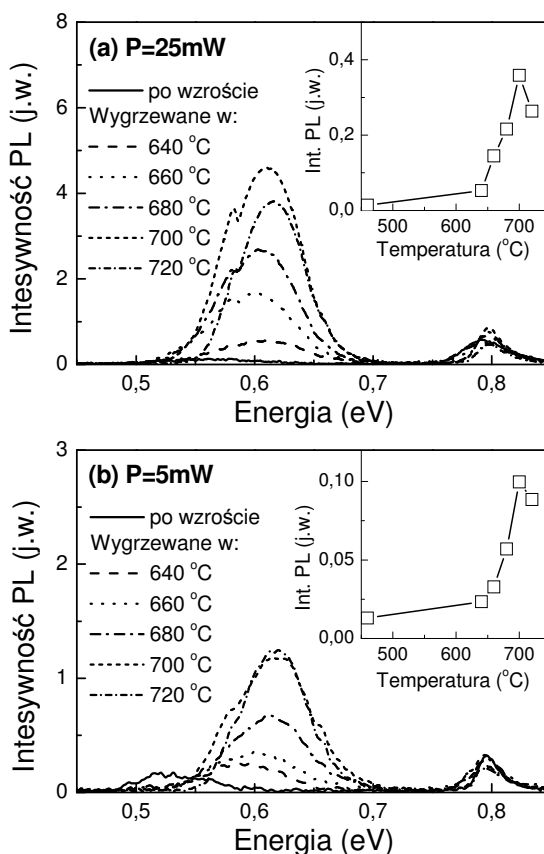
wygrzanych w pełnym zakresie temperatur. Widma fotoodbicia zaprezentowano na Rys. 4.6.



Rys. 4.6 Niskotemperaturowe widma fotoodbicia otrzymane dla struktur InGaAsNSb wygrzanych w różnych temperaturach.

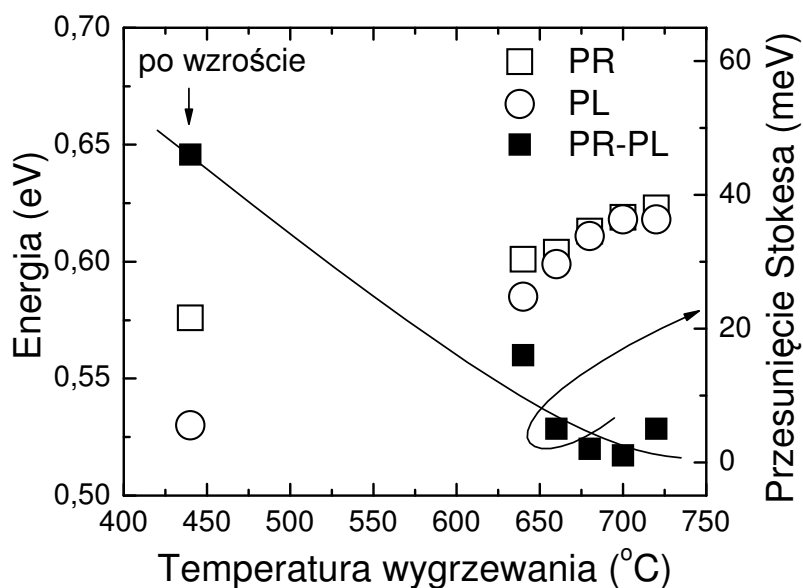
Zaobserwowano zmniejszanie się szerokości połówkowej linii spektralnych związanych z przejściem w stanie podstawowym przy wzroście temperatur wygrzewania. Jest to efekt poprawy jakości krystalicznej, usunięcia dużej liczby defektów sieci krystalicznej w strukturach poddanych procesowi wygrzewania. Zauważono również wzrost intensywności badanego przejścia optycznego. Oba aspekty prowadzą do jednego wniosku, jakim jest polepszenie się jakości optycznej badanego materiału w trakcie procesu wygrzewania.

W celu określenia optymalnej temperatury wygrzewania badanych struktur, przeprowadzono pomiary fotoluminescencji w całym zakresie temperatur wygrzewania dla dwóch mocy pobudzenia. Wyniki przeprowadzonych pomiarów ilustruje Rys. 4.7.



Rys. 4.7 Widma fotoluminescencji otrzymane w temperaturze 77 K, dla dwóch różnych mocy pobudzenia dla struktur InGaAsNSb/InP dopasowanych sieciowo.

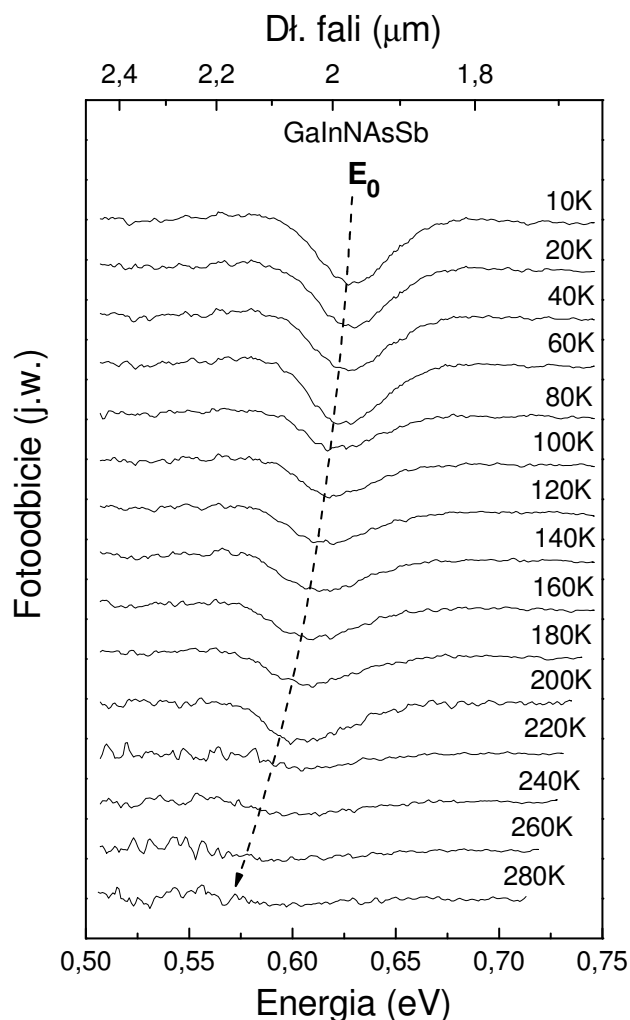
W przypadku obu mocy pobudzenia największą intensywność emisji z warstwy InGaAsNSb/InP otrzymano po wygrzaniu struktury w temperaturze 700 °C, jednocześnie intensywność emisji z warstwy In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As pozostaje stała i niewrażliwa na wzrost temperatur procesu wygrzewania. Dodatkowo przeprowadzono analizę przesunięcia Stokesa, której rezultat został przedstawiony zostały na Rys. 4.8.



Rys. 4.8 Przesunięcie Stokesa otrzymane w temperaturze 10 K, dla wszystkich próbek poddanych procesowi wygrzewania. Przedstawione rezultaty zostały otrzymane przy mocy pobudzenia 5mW.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że przesunięcie Stokesa zanika wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Najmniejszą wartość przesunięcia Stokesa odnotowano w przypadku wygrzania struktury w temperaturze 700 °C. Bazując na tej informacji oraz na rezultatach otrzymanych z analizy widm fotoluminescencji można wnioskować o optymalnych parametrach procesu wygrzewania jakimi są temperatura 700 °C. Zauważyć należy również, że w przypadku temperatury wygrzewania wynoszącej 720 °C, obserwowane jest osłabienie intensywności fotoluminescencji. Świadczy to o fakcie przegrzania struktury, czego efektem jest powstanie dodatkowych defektów, które pełnią

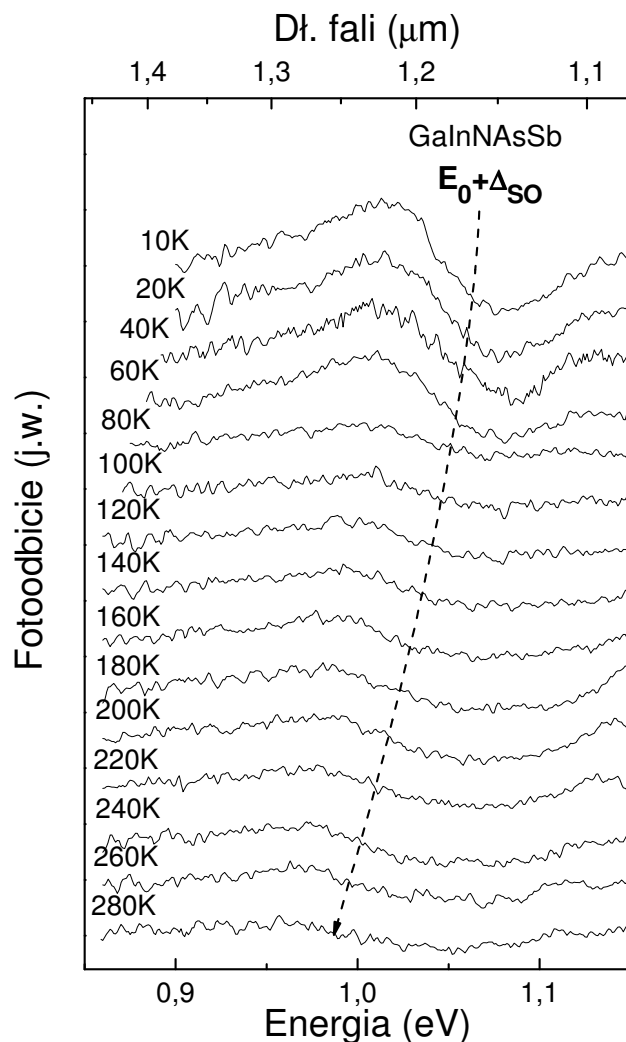
rolę centrów rekombinacji niepromienistej. W stosunku do przebadanych przez autora struktur na podłożu z arsenku galu, otrzymana wartość temperatury wygrzewania jest niższa niż w przypadku struktur opisanych w rozdziale 4.1. Jednak dla studni kwantowych InGaAsNSb/GaAs zaobserwowano, że optymalna temperatura procesu wygrzewania maleje wraz ze wzrastającym naprężeniem wewnętrznym struktury (32). Świadczy to o tym, że dla dopasowanych sieciowo struktur InGaAsNSb/InP optymalna temperatura wygrzewania nie zależy tylko od naprężeń.



Rys. 4.9 Zależność temperaturowa widm fotoodbicia w obszarze przejścia ze stanu podstawowego  $E_0$  dla wygrzanej struktury InGaAsNSb w temperaturze 700 °C.

Na dalszym etapie prac, przeprowadzono badania mające ocenić wpływ temperatury na strukturę energetyczną warstwy InGaAsNSb. W tym celu przeprowadzono pomiary widm fotoodbicia w szerokim zakresie temperatur od 10 K do 300 K.

Pomiary przeprowadzono w obszarze spektralnym obejmujący przejście  $E_0$  oraz  $E_0 + \Delta_{SO}$ . Pomiary zostały przeprowadzone dla struktury poddanej procesowi wygrzewania w optymalnej temperaturze 700 °C. Otrzymane widma zostały przedstawione na Rys. 4.9 oraz Rys. 4.10.



**Rys. 4.10** Zależność temperaturowa widm fotoodbicia w obszarze przejścia  $E_0 + \Delta_{SO}$  dla wygrzanej struktury InGaAsNSb w temperaturze 700 °C.

Przedstawione zależności temperaturowe pozwoliły na określenie parametrów wynikających z dopasowania empirycznym prawem Varshniego oraz modelem Bosego-Einsteina. W tym celu wszystkie przejścia optyczne zostały najpierw dopasowane krzywą opisaną równaniem 3 w rozdziale 2.1, w celu dokładnego wyznaczenia energii przejścia. Następnie dopasowano zależności temperaturowe energii przejść optycznych, krzywą opisującą zależność empirycznego prawa Varshniego (33):

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta - T)} \quad (19)$$

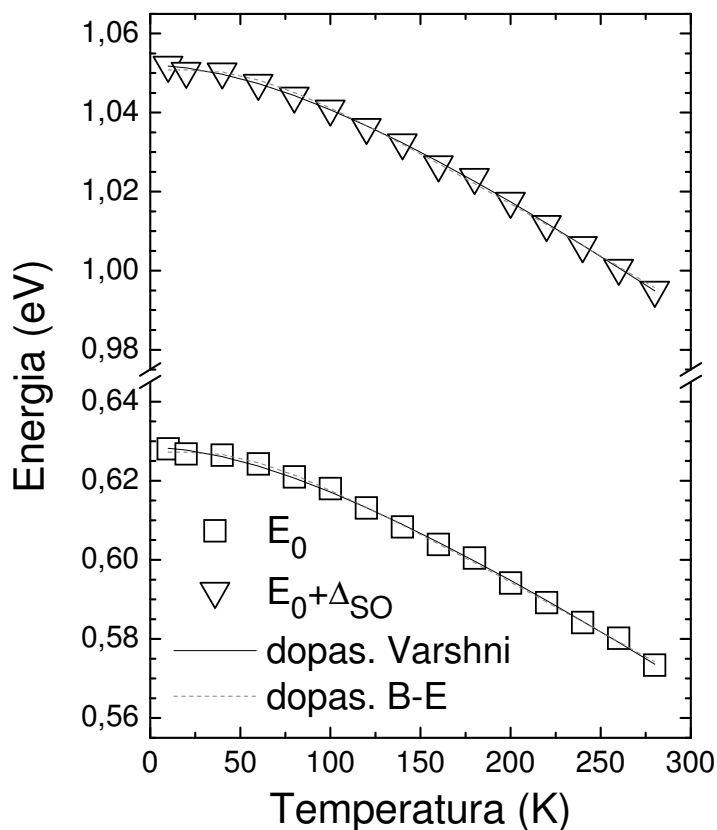
gdzie  $E(0)$  jest energią ekscytonu w  $T=0$  K, a  $\alpha$  i  $\beta$  są współczynnikami Varshniego oraz modelem Bosego-Einsteina (34):

$$E(T) = E(0) - \frac{2a_B}{e^{\frac{\theta_B}{T}} - 1} \quad (20)$$

gdzie  $E(0)$  jest energią przejścia optycznego w 0 K,  $a_B$  odpowiada średniemu oddziaływaniu ekscyton-fonon, a  $\theta_B$  jest średnią temperaturą fononu. Zależności temperaturowe energii obu przejść optycznych zostały przedstawione na Rys. 4.11.

W wyniku przeprowadzonych dopasowań otrzymano następujące wartości poszczególnych parametrów. Z dopasowania prawem Varshniego otrzymano energię przejścia podstawowego o wartości  $E(0)=0.628\pm 0.001$  eV, wartości współczynników  $\alpha=0.33\pm 0.01$  meV/K oraz  $\beta=231\pm 36$  K. Dla przejścia spinowo rozszczepionego otrzymano energię  $E(0)=1.052 \pm 0.001$  eV i wartości współczynników  $\alpha=0.37\pm 0.01$  meV/K oraz  $\beta=195\pm 30$  K. W przypadku modelu Bosego-Einsteina otrzymano energię przejścia dla stanu podstawowego  $E(0)=0.627\pm 0.001$  eV oraz wartości współczynników  $a_B=23\pm 2$  meV i  $\theta_B=175\pm 10$  K. Natomiast dla przejścia spinowo rozszczepionego  $E(0)=1.051\pm 0.001$  eV oraz współczynniki  $a_B=25\pm 2$  meV i  $\theta_B=184\pm 12$  K. Otrzymana wyniki wykazują dużą

zgodność z parametrami podawanymi dla innych wąsko przerwowych półprzewodników takich jak GaSb oraz InAs (35).

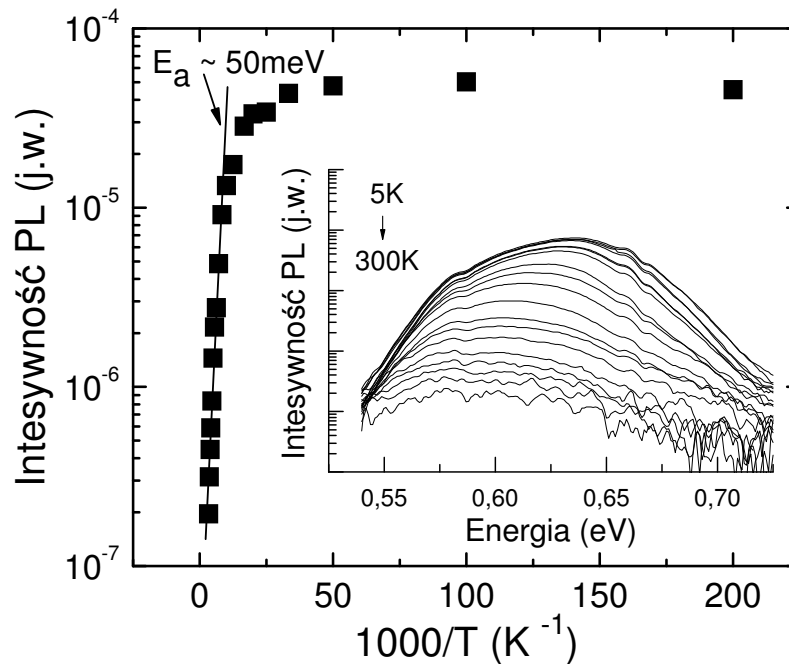


**Rys. 4.11** Wartości energii przejść optycznych związanych z  $E_0$  oraz  $E_0 + \Delta_{SO}$  dla wygrzanej struktury InGaAsNSb w temperaturze 700 °C wraz z naniesionymi krzywymi odpowiadającymi dopasowaniu empirycznym prawem Varshniego oraz modelem Bosego-Einsteina.

Dodatkowo przeprowadzono pomiary zależności temperaturowej fotoluminescencji. W tym celu tak samo jak w przypadku badań nad zależnościami temperaturowymi  $E_0$  oraz  $E_0 + \Delta_{SO}$ , badaniom poddana została struktura wygrzana w optymalnych warunkach. Zanik temperaturowy fotoluminescencji został przedstawiony na Rys. 4.12. Z przeprowadzonych pomiarów stwierdzono występowanie niepromienistych centrów rekombinacji



w warstwach InGaAsNSb, które wraz ze wzrostem temperatury przechwytyują coraz większą ilość fotogenerowanych nośników. Rezultatem takiego zachowania struktury jest proces silnej rekombinacji niepromienistej nośników. Potwierdzeniem tego faktu może być, energia aktywacji wyznaczona na poziomie ok.  $50 \pm 5$  meV, która jest charakterystyczna dla energii aktywacji niepromienistych centrów rekombinacji w tej grupy materiałowej. Uwzględniając dodatkowo, fakt że badany materiał jest wąsko przerwowym półprzewodnikiem oraz możliwość obserwacji silnej luminescencji w temperaturze pokojowej, pozwala wnioskować o wysokiej



**Rys. 4.12** Zanik termiczny emisji fotoluminescencji dla wygrzanych struktur InGaAsNSb, przy mocy pobudzenia wynoszącej 25 mW.

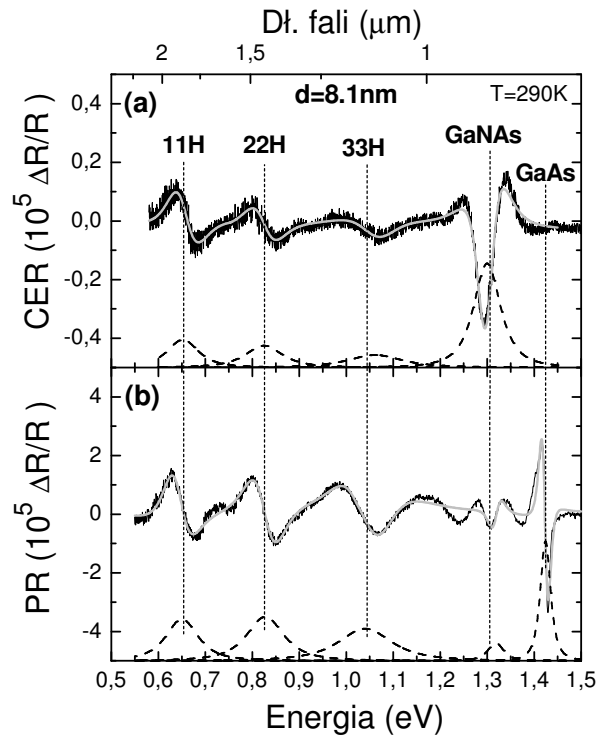
jakości badanego materiału oraz o potencjalnych jego możliwości wykorzystania jako warstwy aktywne w detektorach na zakres spektralny średniej podczerwieni oraz medium aktywne w ogniwach słonecznych najnowszej generacji.

### **4.3 Wpływ szerokości studni i temperatury na przejścia optyczne w studniach kwantowych InGaAsN/GaAs na zakres 1.55 $\mu\text{m}$ .**

Nad zastosowaniem struktur InGaAsN na podłożu z arsenku galu emitujących w zakresie spektralnym 1.55 - 1.6  $\mu\text{m}$  prowadzone są systematyczne badania(36)(37)(38). Wykorzystanie tego typu struktur wymaga użycia wysokich zawartości azotu i indu. Dodatkową trudnością w osiągnięciu wysokich zawartości azotu i indu jest silnie postępująca degradacja struktury krystalicznej pojawiająca się już powyżej 2 % zawartości azotu i 25 % zawartości indu. Jednym z rozwiązań umożliwiającym wzrost studni kwantowych InGaAsN/GaAs, z ograniczeniem przestrzennej separacji atomów azotu i indu w sieci krystalicznej, jest zastosowanie niskich temperatur wzrostu. Niskotemperaturowy proces wzrostu pozwala na osiągnięcie dużej jednorodności składu studni kwantowych, co skutkuje bardzo dobrą jakością powierzchni oraz niską zawartością defektów w studni kwantowej (39)(40).

W tym rozdziale zostaną przedstawione rezultaty badań optycznych przeprowadzonych na zestawie 4 struktur, których wzrost został przeprowadzony w Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik w Berlinie, zawierających wielokrotne studnie kwantowe o różnej szerokości. Wzrost badanych struktur został wykonany na półizolacyjnym podłożu GaAs w kierunku (001) przy wykorzystaniu epitaksji z wiązki molekularnej. Na podłożu, przeprowadzono wzrostu warstwy buforującej z arsenku galu o grubości 300 nm w temperaturze 560 °C. Wzrost studni kwantowych InGaAsN/GaAsN wykonano w periodyczny sposób uzyskując dziesięciokrotne powtórzenie studni i bariery. Proces ten odbywał się w temperaturze 375 °C przy niskim ciśnieniu par arsenu. Zmiana grubości studni została osiągnięta poprzez wydłużenie czasu otwarcia komór efuzyjnych. W rezultacie otrzymano studnie kwantowe o grubościach odpowiednio 3.9, 6.0, 7.0 oraz 8.1 nm. Dodatkowo studnie kwantowe znajdują się pomiędzy barierami z GaAsN o grubościach 11 i 14 nm. Uzyskane w ten

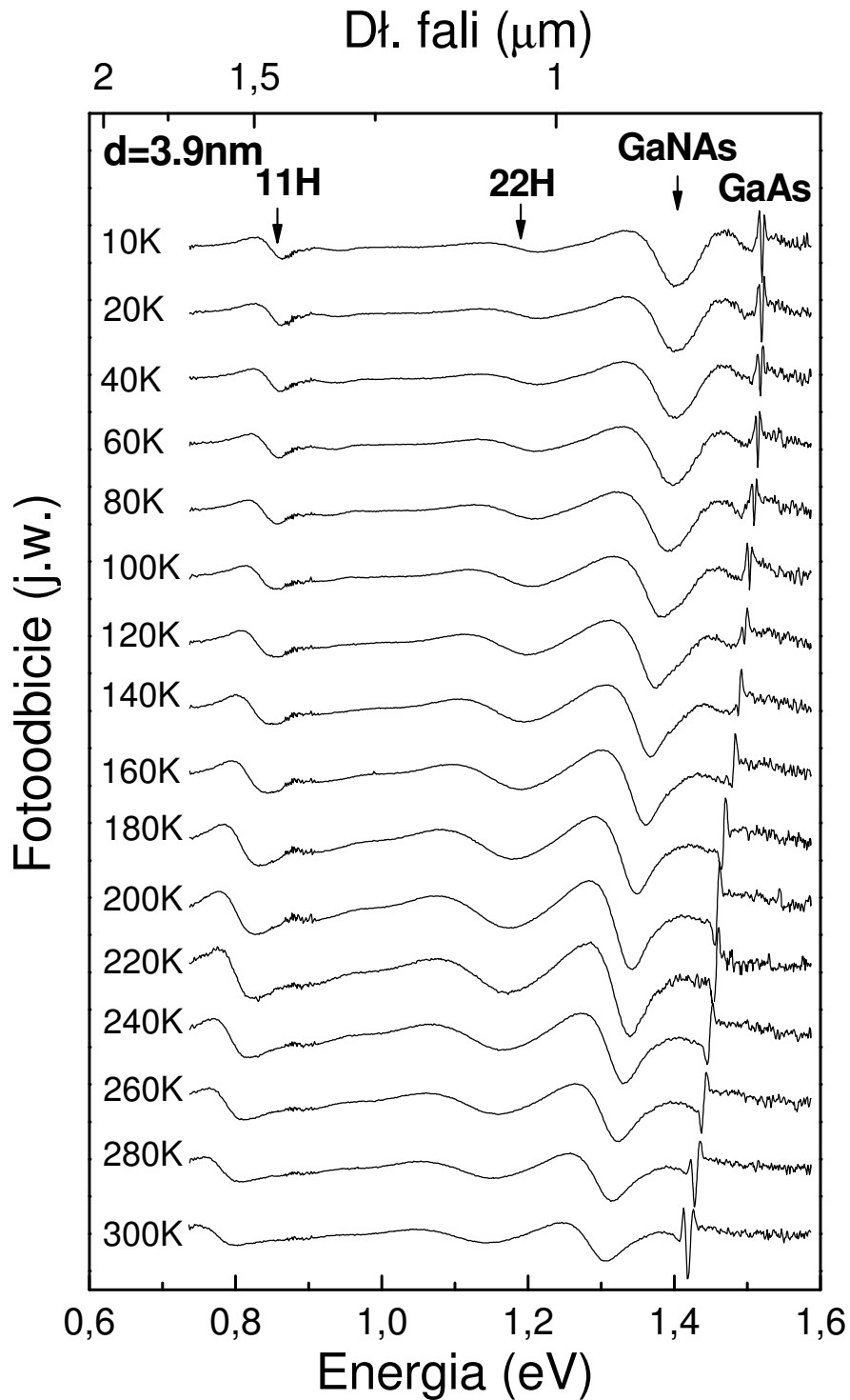
sposób studnie kwantowe charakteryzują się wysoką zawartością azotu oraz indu wynoszącą odpowiednio 4.6 % oraz 36 %.



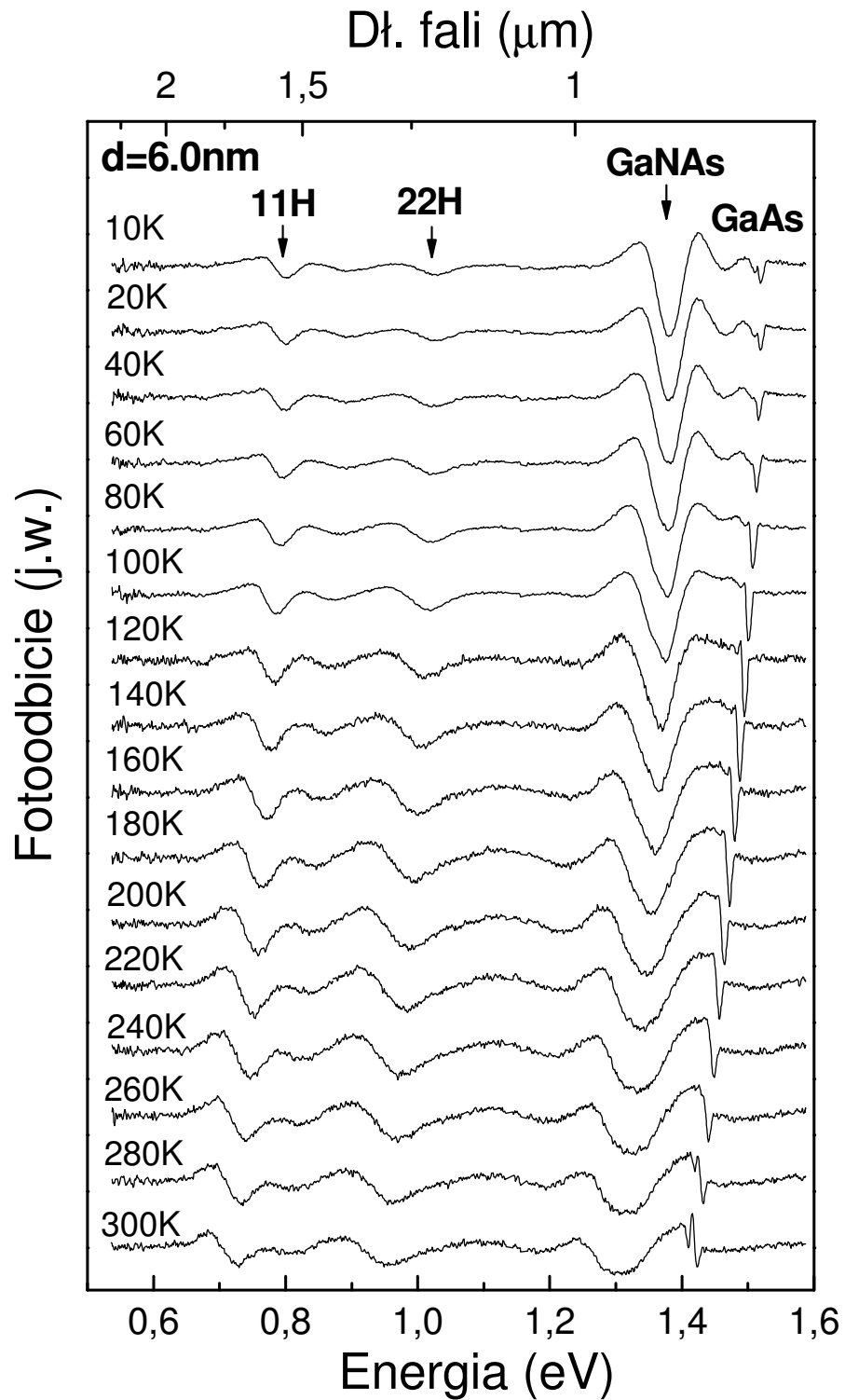
**Rys. 4.13** Widma CER (a) i PR (b) w temperaturze pokojowej dla studni kwantowej o grubości 8.1 nm oraz naniesione krzywe dopasowania teoretycznego wraz z modułami funkcji falowych, dla każdego z przejść optycznych (41).

Na Rys. 4.13 przedstawione zostały widma bezkontaktowego elektroodbicia (CER) oraz fotoodbicia (PR). Jak można zauważyć na Rys. 4.13 b, na widmie fotoodbicia obserwujemy międzypasmowe przejścia optyczne dla stanów związanych w studni kwantowej (poniżej 1.25 eV), a także przejście optyczne z barier GaAsN (ok. 1.3 eV) oraz z podłoża GaAs (ok. 1.42 eV). Widmo eksperymentalne dopasowano z pomocą równania 3 przedstawionego w rozdziale 2.1.

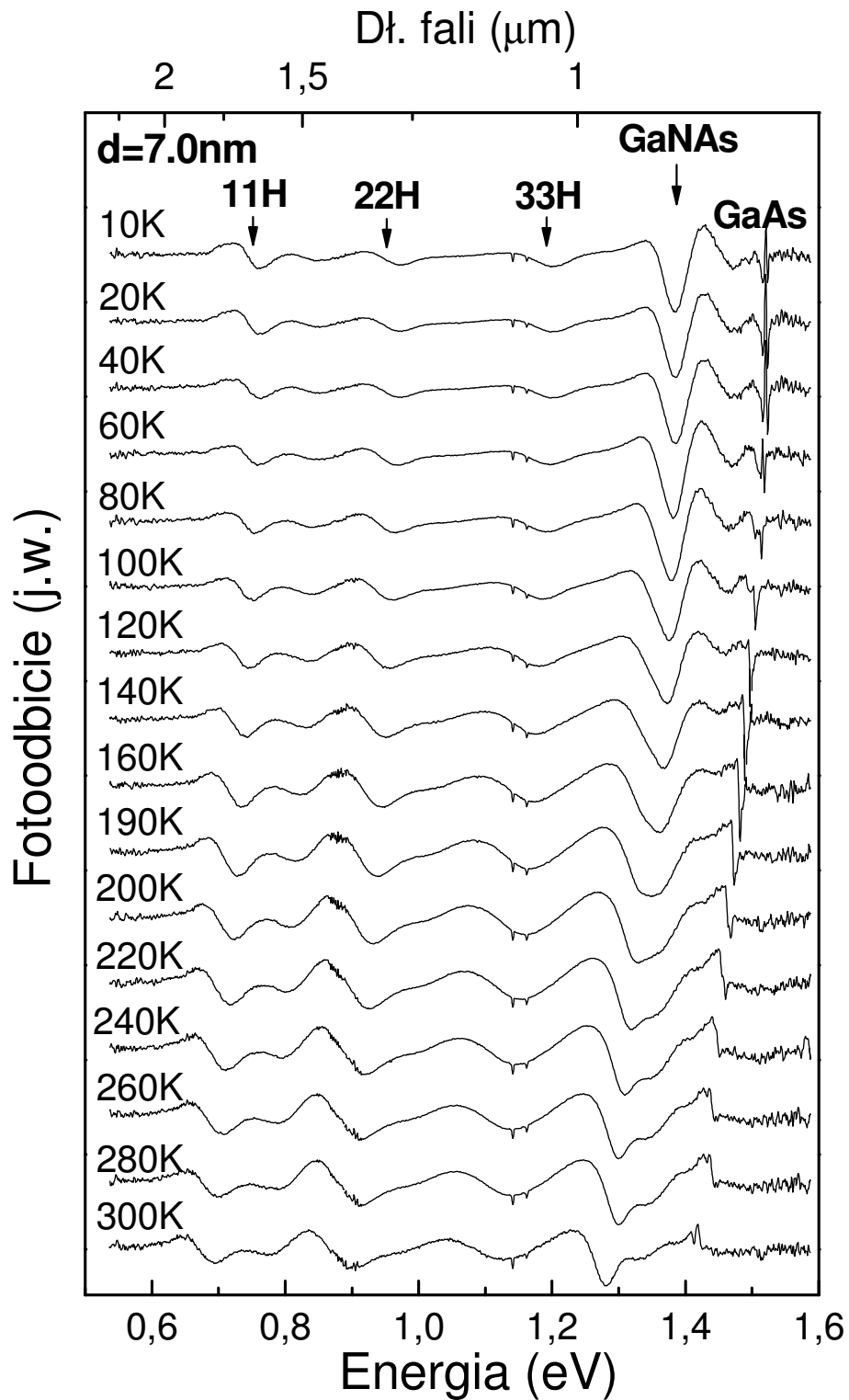
Dzięki dopasowaniu widm eksperymentalnych do krzywych teoretycznych, było możliwe dokładne wyznaczenie wartości energii poszczególnych przejść optycznych oraz wykreślenie ich zależności



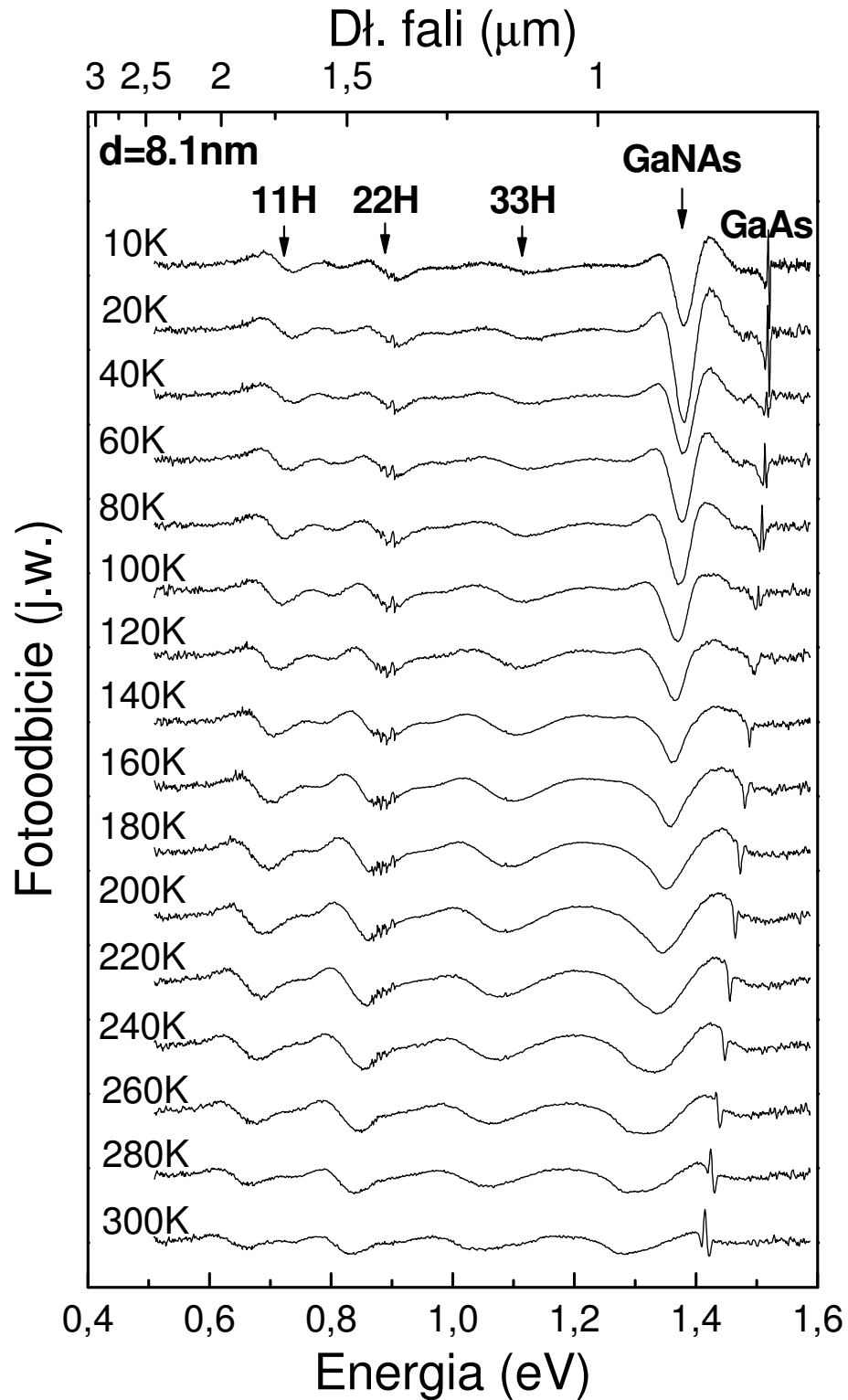
Rys. 4.14 Temperaturowa zależność widm fotoodbięcia dla studni kwantowej o grubości 3.9 nm



Rys. 4.15 Temperaturowa zależność widm fotoodbicia dla studni kwantowej o grubości 6.0 nm



Rys. 4.16 Temperaturowa zależność widm fotoodbicia dla studni kwantowej o grubości 7.0 nm



Rys. 4.17 Temperaturowa zależność widm fotoodbicia dla studni kwantowej o grubości 8.1 nm

temperaturowych. Na Rys. 4.14 do Rys. 4.17 zostały przedstawione rezultaty pomiarów fotoodbicia w funkcji temperatury w zakresie 10 – 300 K. Zaobserwowano wyraźne przejścia optyczne w pełnym zakresie badanych temperatur we wszystkich częściach widm.

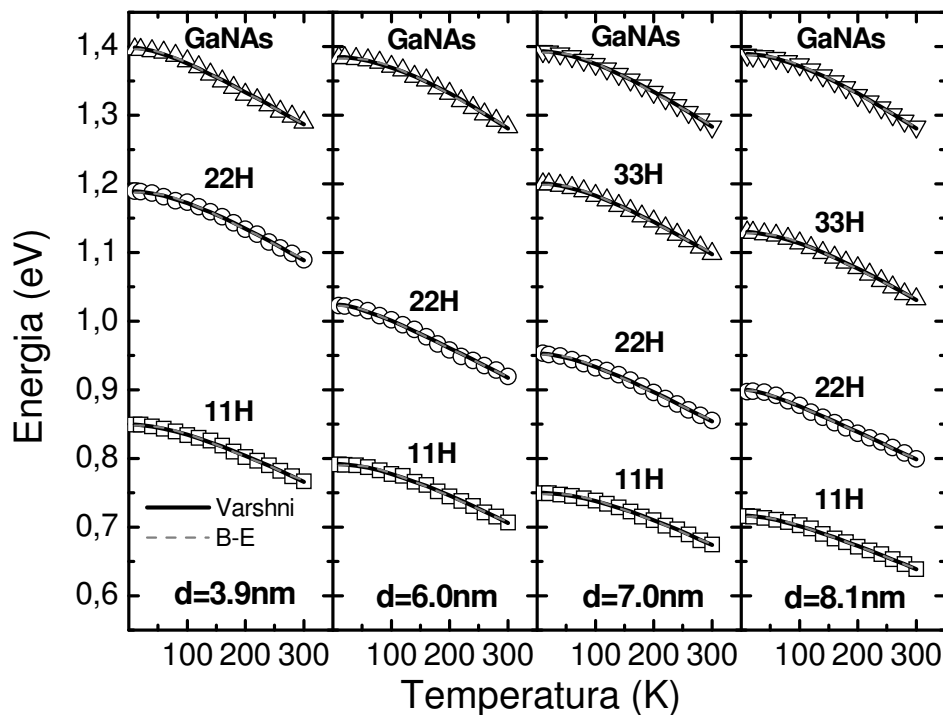
Jak widać z rysunków wraz ze wzrostem temperatury następuje przesunięcie się wartości energii wszystkich przejść w kierunku niższych wartości, co jest efektem spodziewanym. Bazując na wartościach energii przejść wyznaczonych z dopasowania teoretycznego wykreślone zostały zależności temperaturowe wszystkich przejść optycznych w tych strukturach. Przedstawione one zostały na Rys. 4.18. Zależności temperaturowe przejść dopasowano prawem Varshiniego oraz modelem Bosego-Einsteina zgodnie z równaniami 19 i 20 przedstawionymi w rozdziale 4.2. Dodatkowo w celu poprawnego wyznaczenia parametrów wynikających z modelu Varshiniego i Bosego-Einsteina zostało wykorzystane fotoodbicie. Dzięki użyciu tej techniki uniknięto wpływu efektu silnej lokalizacji nośników, który występuje przy pomiarach fotoluminescencji. Wpływ emisji ze stanów zlokalizowanych jest obserwowany w temperaturach poniżej 60 K. Efektem tego jest silnie niedopasowanie wyników eksperymentalnych do modelowej krzywej Varshiniego. Otrzymane wartości z obu dopasowań zostały zestawione w Tabeli 1. Otrzymane wartości pozostają w pełnej zgodności z wartościami parametrów otrzymanych dla studni kwantowych InGaAsN/GaAs z niską zawartością azotu i indu (42)(43)(44)(45).

W badanych strukturach nastąpiło zredukowanie wartości energii przejścia stanu podstawowego o ok. 400 meV przy zawartości azotu na poziomie 4.6 % w stosunku do struktur nie zawierających azotu (*ang. Redshift*). Dodatkowo na zmniejszenie wartości energii przejścia podstawowego ma wpływ również zmiana grubości studni. Z Tabeli 1 można odczytać, że energia przejścia 11H zmniejszyła się o ok. 140 meV przy dwukrotnym zwiększeniu grubości warstwy studni kwantowej z 3.9 do 8.1 nm. Zmiana ta jest efektem silniejszego związania



poziomu podstawowego w studni kwantowej, o czym również świadczy fakt zaobserwowania przejścia **33H** w widmach fotoodbicia dla studni o grubościach 7.0 i 8.1 nm. Ze względu na zmianę szerokości studni tylko o czynnik 2, można przyjąć liniową zależność pomiędzy szerokością studnia, a energią przejść optycznych. Bazując na powyższych założeniach możemy oszacować zmianę wartości energii przejścia **11H** na ok. 45 meV/nm.

Porównywalne wartości otrzymanych współczynników Varshniego oraz Bosego-Einsteina w stosunku do parametrów odnotowanych w literaturze dla studni kwantowych z niską zawartością azotu lub studni nie zawierających azotu, świadczą o małym wpływie wysokiej koncentracji azotu na charakter zależności temperaturowych w tej grupie materiałowej.

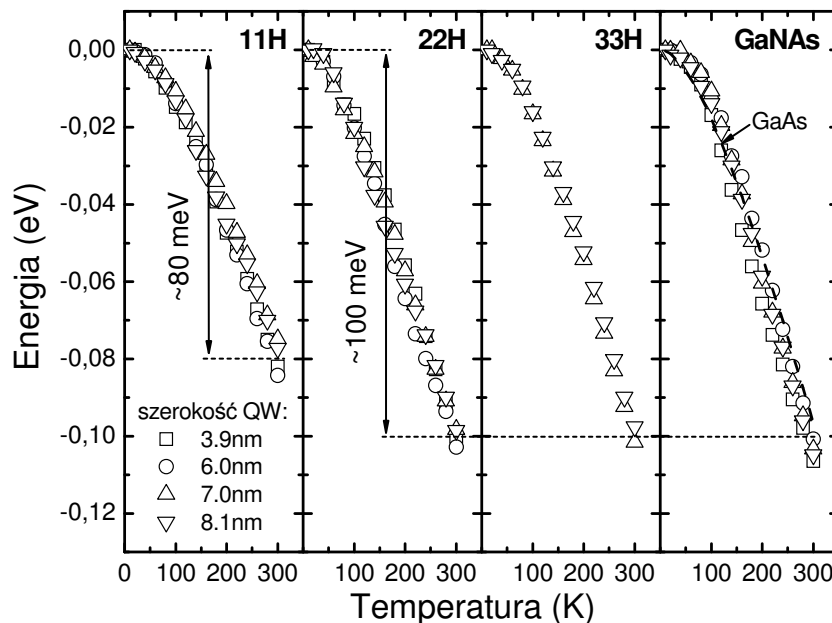


Rys. 4.18 Zależności temperaturowe przejść optycznych związanych w studni kwantowej **11H**, **22H**, **33H**, barierze GaAsN oraz podłożu GaAs wraz z krzywymi dopasowania wg modelu Varshniego i Bosego - Einsteina.

Próbka	Varshni			Bose-Einstein		
	$E_0$ (eV)	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (K)	$E_0$ (eV)	$a_B$ (meV)	$\Theta_B$ (K)
d=8.1nm						
Bariera GaNAs	1.3898±0.0010	0.73±0.07	299±60	1.3871±0.0005	0.059±0.004	226±9
33H	1.1302±0.0005	0.64±0.03	276±27	1.1281±0.0006	0.048±0.003	209±9
22H	0.9008±0.0012	0.41±0.02	165±56	0.8987±0.0009	0.020±0.003	103±11
11H	0.7169±0.0007	0.40±0.02	159±27	0.7153±0.0006	0.028±0.003	167±11
d=7.0nm						
Bariera GaNAs	1.3936±0.0017	0.69±0.11	265±88	1.3914±0.0008	0.051±0.004	203±11
33H	1.2008±0.0004	0.62±0.02	240±17	1.1987±0.0005	0.047±0.003	197±8
22H	0.9529±0.0008	0.51±0.03	164±25	0.9512±0.0011	0.034±0.005	160±16
11H	0.7601±0.0004	0.56±0.03	355±41	0.7483±0.0005	0.043±0.003	234±11
d=6.0nm						
Bariera GaNAs	1.3852±0.0009	0.9±0.2	477±106	1.3825±0.0005	0.070±0.004	262±9
22H	1.0227±0.0014	0.47±0.03	143±43	1.0223±0.0012	0.028±0.004	128±15
11H	0.7923±0.0007	0.55±0.04	278±46	0.7903±0.0005	0.043±0.003	214±11
d=3.9nm						
Bariera GaNAs	1.399±0.0017	0.53±0.04	123±36	1.3963±0.0012	0.037±0.005	155±16
22H	1.189±0.0006	0.63±0.04	258±33	1.1873±0.0010	0.047±0.005	202±16
11H	0.8500±0.0006	0.49±0.03	230±32	0.8479±0.0007	0.037±0.004	195±15

**Tabela 1** Zestawienie wartości parametrów Varshniego i Bosego-Einsteina dla przejść optycznych w wielokrotnych studniach kwantowych InGaAsN/GaAs

Rys. 4.19 przedstawia wzajemną zmianę energii dla wszystkich przejść optycznych w stosunku do wartości przejścia optycznego otrzymanego w temperaturze 10 K. Jak można zauważyć zmiana grubości studni kwantowej nie wpływa w znaczący sposób na wartość przesunięcia energii przejść optycznych wraz ze wzrostem temperatury. Istotnym faktem jest mniejsza zmiana energii przejścia optycznego 11H ok. 20 meV, porównaniu do wyższych przejść międzypasmowych 22H i 33H. Spowodowane jest to silniejszym związaniem poziomu podstawowego w potencjale studni kwantowej. Jednak że, przejście 11H ulega przesunięciu w kierunku wyższych energii o ok. 80 meV. Jest to wartość większa o 10 – 20 meV niż wartość odnotowana w (39), gdzie zmianę wartości energii przejścia podstawowego wyznaczono, z pomiarów fotoluminescencji, na poziomie 60 – 70 meV, z uwzględnieniem poprawki na występowanie emisji ze stanów zlokalizowanych w niskiej temperaturze.



Rys. 4.19 Zmiana wartości energii przejść optycznych 11H, 22H, 33H, GaAsN w wielokrotnych studniach kwantowych o różnych grubościach. Linią przerywaną zaznaczono temperaturową zmianę wartości przerwy wzbronionej w GaAs.

Oszacowanie wpływu tego rodzaju emisji jest niezwykle trudne, ze względu na możliwość utrzymywania się efektu lokalizacji nośników nawet w wyższym zakresie temperatur do ok. 150 K.

Wraz ze zmianą temperatury w zakresie od 10 K do 300 K energie przejść wyższych stanów energetycznych  $22H$  oraz  $33H$ , zmieniają się o ok. 100 meV. Natomiast przejście związane z barierami GaAsN odnotowuje zmianę na poziomie 110 meV. Ponieważ wzrost barier odbywał się przez zamknięcie źródła azotu odnotowano wbudowanie się niewielkiej ilości azotu w warstwę barier. Jego zawartość szacować można na poziomie 0.6 %. Tak mała koncentracja azotu nie wpływa w znaczący sposób na obraz przejść z rejonu studni kwantowych. Faktem potwierdzającym znikomy wpływ tak małej ilości azotu w barierach jest również zmiana zależności energii przejścia zwanego z barierą, która ma taki sam charakter jak zależność temperaturowa powiązana z przejściem optycznym z podłoża GaAs.

#### **4.4 Badanie wpływu względnej zmiany ciśnienia par arsenu, a ciśnienia par gazów grupy III na bezpośrednie otoczenie atomów azotu.**

Problem występowania różnych otoczeń atomów azotu w strukturach InGaAsN/GaAs jest bardzo istotny z punktu widzenia poprawy jakości hodowanych struktur. Wpływ zmian jakie powoduje stosunek ciśnień par arsenu, do par gazów grupy III w trakcie wzrostu struktur, ma znacznie dla rodzaju otoczenia atomu azotu przez atomy indu i galu. Zmiany w procesie wzrostu tego rodzaju struktur mogą prowadzić do polepszenia się ich właściwości emisyjnych i strukturalnych. Identyfikacja wpływu wzajemnych relacji par gazów, może być obok procesu wygrzewania(27)(28)(46), który co prawda prowadzi do poprawy właściwości luminescencyjnych w tej grupie materiałowej, ale również powoduje zmianę emisji w kierunku zakresu widzialnego spektralnego.

W trakcie wzrostu epitaksjalnego dynamika procesów chemicznych zachodzących na powierzchni sprzyja powstawaniu wiązań Ga-N, natomiast utrudnia powstawanie wiązań In-N. Stany powierzchniowe nie ulegają zmianie podczas nierównowagowego procesu wzrostu. W wyniku tego po ukończeniu wzrostu struktur, atomy azotu są otoczone przez cztery atomy galu. Doprowadza to, do uporządkowania się struktury krystalicznej w sposób taki, że powstają obszary aglomeracji atomów indu (In-In) i atomów galu (Ga-Ga). Powoduje to powstanie bardziej korzystnej struktury pod względem naprężeń, niż połączenia mały atom z dużym atomem (In-Ga). We wspomnianym procesie wygrzewania następuje rekonfiguracja wiązań w otoczeniu atomów azotu, w rezultacie czego otrzymuje się krótkozasięgowe klastery, o wiązaniach  $N-In_m-Ga_{4-m}$ . Taka rekonfiguracja prowadzi do efektywnego zmniejszenia przerwy wzbronionej, przy zachowaniu stałego składu atomowego (47)(48). W literaturze występują doniesienia o powstających wiązaniach typu In-N w trakcie wzrostu (49). Autorzy prac sugerują (49), że proces wygrzewania struktur InGaAsN nie jest jedyną możliwością zmiany bezpośrednich otoczeń atomów azotu. Zmianę otoczeń

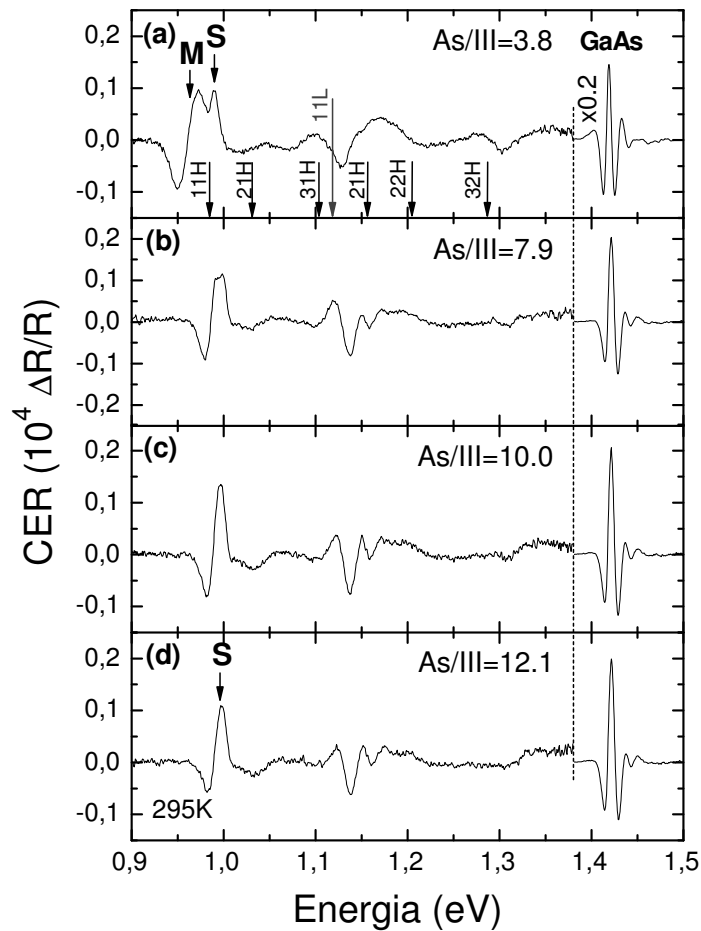
azotowych można również dzięki zmianie prowadzenia samego procesu wzrostu tego rodzaju materiałów. Jednak jak do tej pory, nie zostały przeprowadzone żadne systematyczne badania nad bezpośrednim wpływem procesu wzrostu na sposób otaczania się atomów azotu, atomami galu i indu.

W celu określenia zmian jakie mogą zajść w badanej grupie materiałowej, przeprowadzono badania na dwóch zestawach struktur zawierających studnie kwantowe InGaAsN/GaAs. Struktury przeznaczone do badań, wytworzono w Optoelectronics Research Center, znajdującym się na Politechnice w Tampere w Finlandii. Wzrost studni kwantowych przeprowadzono na podłożu z arsenku galu, domieszkowanym na typ n, o orientacji (001). Wzrost struktur odbywał się metodą epitaksji z wiązki molekularnej, w układzie z radiowym źródłem plazmy azotowej. Na początku na podłoże została naniesiona warstwa GaAs o grubości 105 nm w temperaturze 580 °C, a następnie obniżono temperaturę do 455 °C i przeprowadzono wzrost dodatkowej warstwy GaAs grubości 30 nm. Na część właściwą struktury, składały się potrójne studnie kwantowe, z których każda o nominalnym składzie  $\text{In}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}_{0.0995}\text{N}_{0.005}$ . Grubość studni wynosiła 6.5 nm, a rozdzielone były 20 nm barierą z GaAs. Następnie, tak przygotowaną strukturę przykryto 80 nm warstwą arsenku galu osadzoną w temperaturze 580 °C.

Wzrost pierwszego zestawu badanych struktur został przeprowadzony przy wykorzystaniu różnych względnych stosunków ciśnień par As/III. Przy wzroście tego zestawu źródło plazmy azotowej miało stałą moc, wynoszącą 205 W, a przepływ ustalony był na 0.2 sccm (*ang. standard cubic centimeter per minute*). Wzrost drugiego zestawu struktur, przeprowadzono przy ustalonym stosunku ciśnień par As/III wynoszącym 7.9, natomiast zmianie ulegała moc źródła plazmy azotowej, w zakresie od 205 do 275 W. Dodatkowo oba zestawy próbek został poddane procesowi wygrzewania w temperaturach 650, 750 i 850 °C w czasie 60 s (50).

Rys. 4.20 przedstawia widma CER otrzymane w temperaturze pokojowej dla niewygrzewanych studni kwantowych InGaAsN/GaAs otrzymanych przy

różnym stosunku ciśnień As/III (pierwszy zestaw próbek). Dla najniższej wartości stosunku ciśnień As/III obserwowane jest przejście związane ze stanem podstawowym związanym w studni kwantowej, przy wartości  $\sim 0.95$  eV. Wyraźnie da się zaobserwować, iż to przejście jest złożeniem się dwóch oddzielnych przejść o bardzo małej różnicy energii.



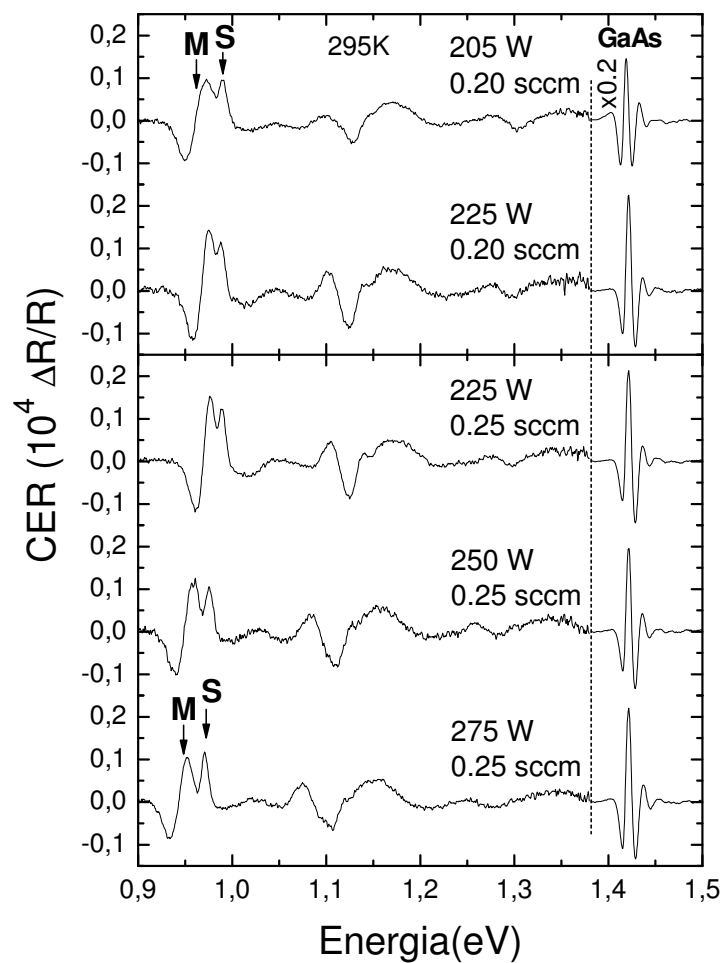
**Rys. 4.20** Zestawienie widm bezkontaktowego elektroodbicia w temperaturze pokojowej, dla należących do pierwszego zestawu niewygrzewanych studni kwantowych InGaAsN/GaAs otrzymanych przy różnym stosunku ciśnień As/III

Rezonans obserwowany przy niższej energii i większym poszerzeniu oznaczono **M**, natomiast drugi węższy i od strony wyższej energii oznaczono **S**. Największą intensywność obu linii spektralnych obserwuje się przy wzajemnym ciśnieniu par As/III=3.8, jednak żaden z nich nie jest dominujący. Pojawienie się tych dwóch linii w widmie absorpcyjnym może świadczyć o występowaniu różnorodnych otoczeń azotowych. Wraz ze wzrostem ciśnienia par arsenu, zaobserwowano powolne zanikanie sygnału pochodzącego od przejścia **M**. Sygnał od przejścia **M**, obserwuje się jeszcze w strukturze, której wzrost przeprowadzono przy stosunku ciśnień As/III=7.9. Jednak wykazuje on już w tym przypadku bardzo małą intensywność. Dalsze zwiększanie stosunku ciśnień par arsenu, spowodowało całkowitą eliminację odpowiedzi optycznej pochodzącej od przejścia **M**, natomiast w pełni dominujące stało się przejście optyczne **S**, które było wykazywało mniejsze poszerzenie spektralne oraz znajdowało się po wyżej energetycznej stronie układu przejść **M+S**.

Następnie przeprowadzono badania drugiego zestawu struktur przy ustalonym wzajemnym stosunku ciśnień As/III=7.9, ale przy zmiennym przepływie par azotu oraz różnej mocy źródła plazmy azotowej. Na Rys. 4.21 podwójny rezonans jest bardzo dobrze widoczny na widmach optycznych w obszarze spektralnym przejść związanych ze stanem podstawowym w studni kwantowej (ok. 0.95 eV). Dodatkowo zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem mocy źródła azotu oraz przepływu par azotu, następuje przesunięcie się energii przejścia podstawowego w kierunku niższych energii. Najniżej energetycznie położony stan podstawowy został odnotowany dla próbki, której wzrost został przeprowadzony przy przepływie 0.25 sccm oraz mocy źródła azotu wynoszącym 275 W. Spowodowane jest to bardziej preferencyjnymi warunkami do wbudowywania się atomów azotu w strukturę krystaliczną. W rezultacie otrzymujemy struktury o większej koncentracji azotu, w obrębie studni kwantowej.



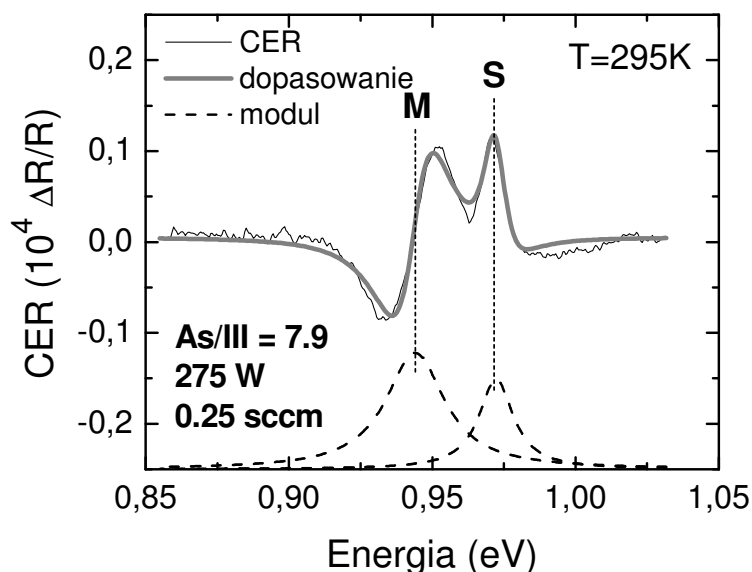
Wraz ze zmianą przepływów par azotu oraz mocy źródła azotu, zaobserwowano wzajemną zmianę intensywności przejść optycznych oznaczonych jako **M** i **S**. Jak wynika z Rys. 4.21 zwiększenie mocy źródła azotu powoduje przy przepływie 0.2 sccm zwiększenie się intensywności przejścia **M** po niższej energetycznie stronie układu przejść **M+S**.



**Rys. 4.21** Zestawienie widm bezkontaktowego elektroodbicia w temperaturze pokojowej otrzymanych dla studni kwantowych InGaAsN/GaAs przy ustalonym stosunku ciśnień par As/III=7.9 w funkcji zmiany mocy źródła plazmy azotowej.

Jednak dalsze zwiększanie mocy źródła azotu powyżej 225 W oraz przepływu z 0.2 sccm do 0.25 sccm powoduje zmianę wzajemnych intensywności przejść optycznych na korzyść przejścia **S**. Sugeruje to również wpływ zmiany parametrów źródła na formowanie się otoczeń azotowych.

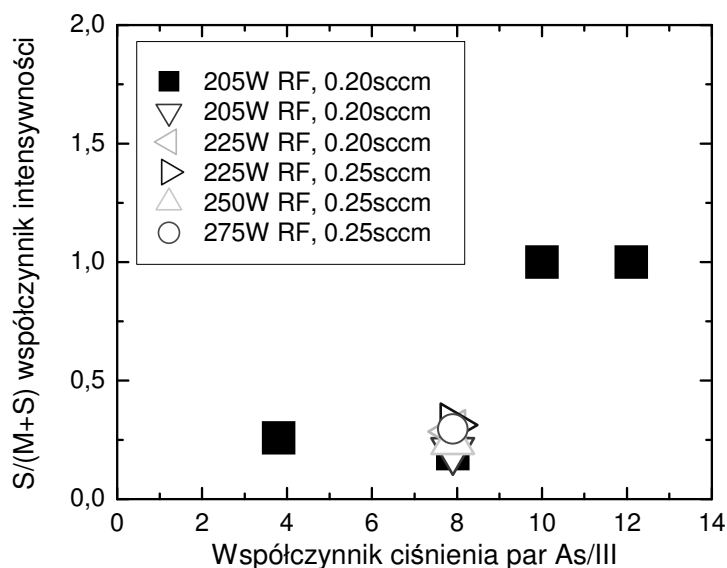
W celu dokładnego określenia wzajemnych relacji intensywności przejść, przeprowadzono standardową procedurę dopasowania wyników eksperymentalnych krzywymi teoretycznymi, które mogą być również zastosowane do opisu widm bezkontaktowego elektroodbicia, omówionymi już w rozdziale 2.1. Przejścia optyczne z obszaru spektralnego ok. 0.95 eV zostały dopasowane funkcją będącą sumą dwóch oddzielnych rezonansów.



**Rys. 4.22** Widmo elektroodbicia otrzymane dla mocy źródła 275 W oraz przepływu 0.25 sccm, w rejonie przejścia ze stanu podstawowego przy stałym stosunku ciśnień As/III=7.9. Dodatkowo wykreślono krzywą dopasowania teoretycznego oraz moduły funkcji falowych.

Rys. 4.22 przedstawia widmo bezkontaktowego elektroodbicia, na których obserwujemy dwa oddzielne rezonanse pochodzące od przejść optycznych oddalonych od siebie o ok. 30 meV. Wykreślono również moduły

funkcji, zgodnie z równaniem 4 podanym w rozdziale 2.1, w celu potwierdzenia obserwacji dwóch oddzielnych przejść oraz określenia intensywności rezonansów. Jedną z możliwości takiego złożenia się rezonansów, może być sytuacja w której energie przejść 11H i 11L lub przejść 11H i 22H różnią się o bardzo małą wartość. W celu identyfikacji przejść optycznych oraz rozstrzygnięcia, które przejścia wchodzi w skład podwójnego rezonansu, zostały przeprowadzone przed dr hab. R. Kudrawca, obliczenia struktury pasmowej bazujące na modelu masy efektywnej, wykorzystywanym już wcześniej do obliczeń w tej grupie materiałowej (51). Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na identyfikację przejść występujących w tych strukturach. Z obliczeń wynika, że przejście 11L znajduje się przy energii ok. 1.12 eV, a przejście 22H znajduje się przy energii ok. 1.2 eV. Łącząc to z wynikami eksperymentalnymi określono, że oba blisko położone przejścia nie są wynikiem występowania przejść 11H i 11L lub 11H i 22H obok siebie, lecz jest to przejście 11H, natomiast obserwowana odpowiedź optyczna pochodzi najprawdopodobniej od dwóch różnych otoczeń azotowych(52)(53).

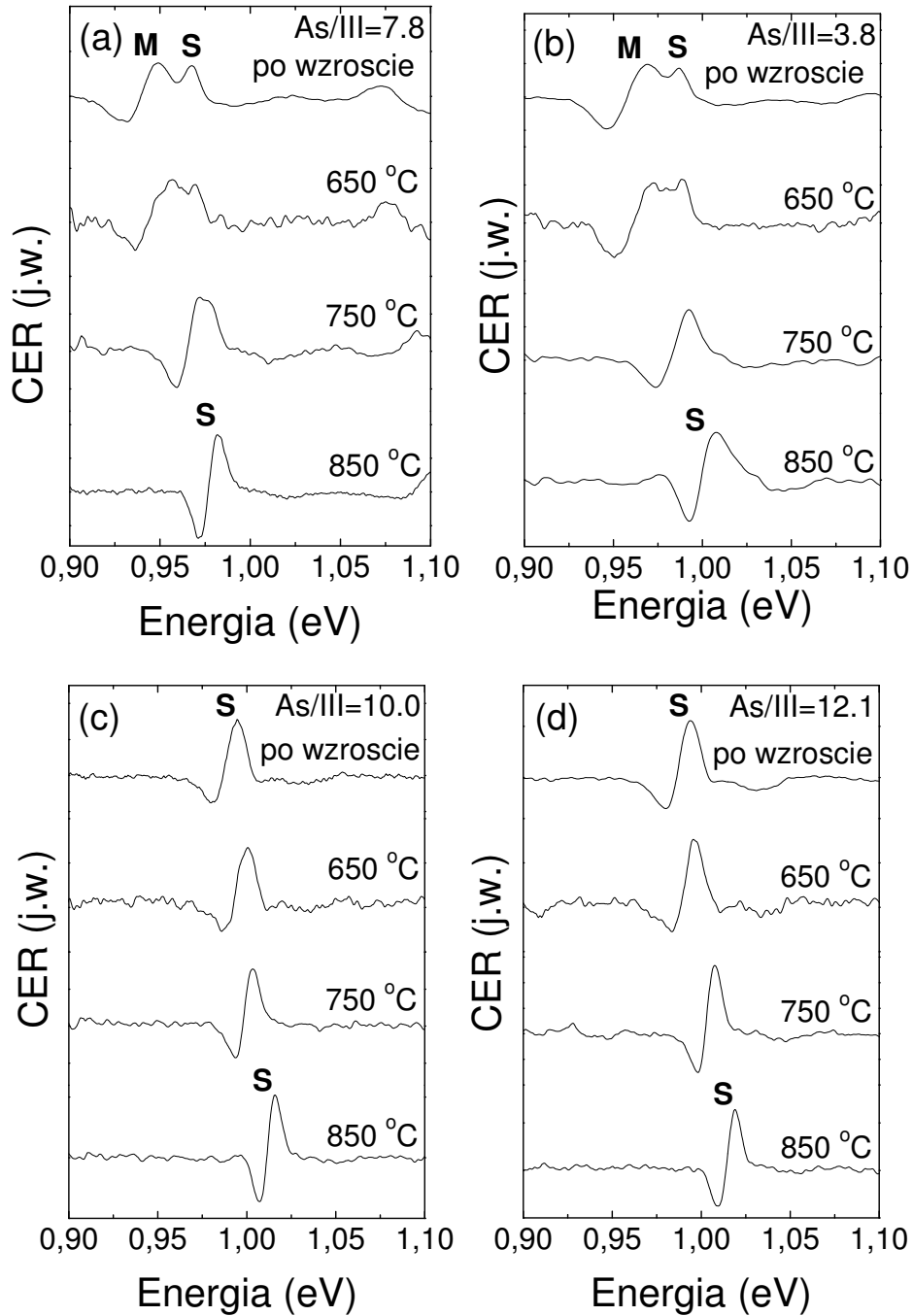


Rys. 4.23 Intensywność rezonansu  $S$  w stosunku do całkowitej intensywności przejścia podstawowego.

W celu określenia ilościowego udziału intensywności przejścia **S** w całkowitej intensywności przejścia podstawowego **M+S**, wyznaczono względny stosunek intensywności rezonansów  $S/(M+S)$ . Wzrost mocy źródła plazmy azotowej oraz przepływu par azotu, skutkuje zwiększaniem się intensywności przejścia **S**. Zauważono wzrost udziału intensywności linii spektralnej związanego z przejściem **S** z 20 % przy mocy źródła 205 W i przepływie 0.2 sccm, do ok. 40 %, w stosunku do całkowitej intensywności rezonansu przejścia podstawowego, przy maksymalnych parametrach źródła azotu, co widoczne jest na Rys. 4.23 oraz Rys. 4.21. Dodatkowo, na Rys. 4.23 przedstawiono za pomocą czarnych punktów wzajemne relacje pomiędzy liniami spektralnymi **M** i **S**, w przypadku struktur których wzrost przeprowadzony został przy różnych wzajemnych relacjach ciśnień par As/III i stałych parametrach źródła azotu (Rys. 4.20).

Na dalszym etapie badań wykonano pomiary bezkontaktowego elektroodbicia również dla struktur poddanych procesowi wygrzewania, w celu określenia wpływu temperatury wygrzewania na rekonfigurację otoczeń atomów azotu. Rys. 4.24 prezentuje zestawienie widm bezkontaktowego elektroodbicia dla struktur niewygrzewanych oraz wygrzanych w różnych temperaturach. Zaobserwowano, że dla niskich stosunków ciśnień parcjalnych par arsenu do par grupy III wynoszącym 3.8 i 7.8 widoczne są linie rezonansowe składające się z dwóch odrębnych rezonansów. W strukturach poddanych procesowi wygrzewania w temperaturze 650 °C, nadal widoczne są podwójne linie rezonansowe dla przejść podstawowych, jednak towarzyszy temu dodatkowy spadek intensywności przejścia **M**. Świadczyć to może o zbyt niskiej temperaturze procesu wygrzewania, w trakcie którego nie tylko tak jak się można spodziewać powinna nastąpić rekonfiguracja przestrzeni wokół atomów azotu ale również dyfuzja atomów przez obszar studni kwantowej poprawiająca homogeniczność struktury krystalicznej oraz składu studni kwantowych.

Wygrzewanie w wyższych temperaturach rzędu 750 °C oraz 850 °C, powoduje całkowitą eliminację wkładu intensywności rezonansu pochodzącego o



Rys. 4.24 Rejon energii przejścia podstawowego na widmach bezkontaktowego elektroodbięcia w badanych strukturach przed procesem wygrzewania, jak również po procesie wygrzewania.

przejścia **M**. Jest to obserwowane dla wszystkich widm optycznych przy niskim stosunku ciśnień As/III. Wzrost intensywności przejścia pojawiający się po wygrzaniu w wyższych temperaturach świadczy o poprawie jednorodności struktury krystalicznej oraz jakości optycznej badanych struktur. Jednorodny i nieposzerzony rezonans związany z przejściem **S**, obserwowany jest również w studniach kwantowych, których wzrost został przeprowadzony w warunkach gdy ciśnienie par arsenu było znacząco większe od ciśnienia par gazów grupy III (As/III=10 oraz 12.1). W tym przypadku proces wygrzewania powoduje tylko wzrost intensywności przejść optycznych oraz spodziewane przesunięcie energii stanu podstawowego w kierunku wyższych energii, spowodowane dyfuzją atomów w rejonie studni kwantowej.

Tego typu zachowanie spowodowane jest tym, że w strukturach InGaAsN/GaAs preferowane są otoczenia atomów azotu w konfiguracji z przeważającą ilością atomów indu. Taki scenariusz jest najbardziej prawdopodobny ze względu na całkowitą energię kryształu. Z tego punktu widzenia galowe otoczenia atomów azotu są mniej korzystne energetycznie i również powinny być usuwane w trakcie dyfuzji atomów podczas procesu wygrzewania (46).

Otrzymane rezultaty eksperymentalne zostały skonfrontowane z wynikami obliczeń teoretycznych (54) przeprowadzonymi dla stopów InGaAsN/GaAs. Na podstawie dokonanego porównania określono, że przejście optyczne oznaczone jako **S** jest odpowiedzią optyczną z obszarów występowania indowych otoczeń atomów azotu w konfiguracji  $\text{In}_3\text{-Ga}_1\text{-N}$ . Jest to najbardziej preferowana konfiguracja atomowa dla tego systemu materiałowego. Przeprowadzone badania pozwalają na stwierdzenie, że warunki panujące w trakcie procesu wzrostu mają istotny wpływ na sposób formowania się otoczeń azotowych. Dodatkowo wykazano, że proces wygrzewania może również wpływać na zmianę jakościową otoczeń atomów azotu. Efektywność na poziomie mikroskopowym powstawania wiązań Ga-As i In-As, zależy nie tylko od energii

wiązań atomowych, ale również od stosunku ciśnień par As/III. Oznacza to, że przy stałych i ustalonych przepływach strumieni par galu i indu występuje silne zróżnicowanie w powstawaniu niejednorodnych otoczeń atomów azotu. Zaobserwowano również zmianę otoczeń azotowych w przypadku zmiany jakościowej strumienia par azotu. Zmiana strumienia par azotu wynikająca ze zmiany mocy źródła plazmy azotowej i zmiany przepływów par, powoduje zmianę otoczeń azotowych, która może również wynikać ze zmiany zawartości ilości atomów azotu w badanych strukturach. Jednak wpływ zmian wygenerowanych przez zmiany parametrów źródła azotu nie ma istotnego wpływu na konfiguracje przestrzeni wokół atomów azotu.

## 5 Podsumowanie

W niniejszej rozprawie przedstawiono rezultaty badań optycznych wykonanych dla warstw i studni kwantowych InGaAsN oraz InGaAsNSb na podłożach z arsenku galu i fosforu indu. Prace zostały wykonane w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur, Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, pod kierownictwem prof. dr hab. Jana Misiewicza. Jako podstawowe metody badawcze wykorzystano spektroskopię modulacyjną (fotoodbicie i bezkontaktowe elektroodbicie) oraz spektroskopię fotoluminescencyjną.

Badania nad wpływem parametrów procesu wzrostu oraz procesu wygrzewania, pozwoliły na określenie optymalnej temperatury wygrzewania dla studni kwantowych InGaAsNSb/GaAs, która wynosi 720 °C. Określono również na podstawie szerokości połówkowych linii spektralnych, minimalne osiągnięte poszerzenie energetyczne na poziomie 15 meV dla struktury wygrzanej w optymalnej temperaturze oraz której wzrost był przeprowadzony przy wzajemnym ciśnieniu par gazów grup III-V wynoszącym 11:1.

Przeprowadzone badania nad wpływem parametrów procesu wygrzewania na strukturę energetyczną oraz jakość optyczną warstw InGaAsNSb na podłożu z fosforu indu, umożliwiło wyznaczenie optymalnej temperatury wygrzewania na podstawie analizy widm fotoodbicia oraz fotoluminescencji. Wyznaczona optymalna temperatura procesu wygrzewania dla tego typu struktur wynosi 700 °C. Dalsze badania były prowadzone nad temperaturową zależnością przejść optycznych związanych z przerwą wzbronioną oraz z przejściem związanym z pasmem odszczepionym „spin-orbita”. Na podstawie otrzymanych zależności temperaturowych dokonano wyznaczenia parametrów dopasowania prawem empirycznym Varshniego oraz modelem Bosego-Einsteina, w rezultacie czego otrzymaną dobrą zgodność otrzymanych parametrów z danymi literaturowymi.



Badania nad studniami kwantowymi InGaAsN/GaAs z wysoką zawartością azotu (4,6 %) przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur od 10 K do 300 K. Zaobserwowano przejścia optyczne związane ze stanami energetycznymi w studni kwantowej, przejściem z bariery GaAsN oraz podłoża GaAs w całym zakresie temperatur. Dodatkowo określono również parametry prawa Varshniego i modelu Bosego Einsteina. Ważnym aspektem w badaniach nad studniami kwantowymi tego typu było wykorzystanie fotoodbicia. Pozwoliło to na uniezależnienie się od efektu lokalizacji nośników, który może występować nawet do temperatury 150 K w pomiarach fotoluminescencji.

Ostatnim zagadnieniem, które jest poruszane w niniejszej rozprawie są badania nad wzajemnymi relacjami ciśnienia par arsenu do par gazów grupy III. Zbadane zostały studnie kwantowe InGaAsN/GaAs których wzrost przeprowadzono przy wzajemnym stosunku ciśnień par gazów As/III w zakresie od 3.8 do 12.1. Rezultatem prowadzonych badań była identyfikacja różnych otoczeń atomów azotu przez atomy galu i indu. Wykazano, że wraz ze wzrostem ciśnienia par arsenu następuje ujednoczenie bezpośredniego otoczenia atomów azotu. Następnie przeprowadzono badania nad wpływem moc źródła plazmy azotowej oraz prędkości przepływu par na otoczenia azotowe. Stwierdzono, iż wzrost mocy źródła plazmy azotowej oraz prędkości przepływu par nie prowadzi do homogenizacji struktury krystalicznej, a wręcz przeciwnie, powoduje powstanie dużo większej liczby różnych otoczeń atomów azotu. Zbadano również wpływ procesu wygrzewania na rekonfiguracje atomów w najbliższym otoczeniu atomów azotu. W rezultacie stwierdzono, że dla niskich wzajemnych stosunków ciśnień par As/III wynoszących 3.8 oraz 7.8, proces wygrzewania powoduje usunięcie niekorzystnych otoczeń azotowych. Efekt jest tym silniejszy, im wyższa jest temperatura procesu wygrzewania. Dodatkowo dla wszystkich badanych struktury obserwowane jest przesunięcie energii przejścia stanu podstawowego w kierunku wyższych energii.

## Dorobek naukowy

### Publikacje związane bezpośrednio z rozprawą doktorską:

1. Kudrawiec Robert, Sarmiento T, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Harris James S: Photoreflectance and photoluminescence study of GaInNAsSb layers lattice matched to InP. *Journal of Applied Physics*. 2010, vol. 107, nr 4, s. 043523
2. Kudrawiec Robert, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Bae H. P, Sarmiento T, Bank Seth R, Yuen H. B, Wistey M. A, Harris James S: Contactless electroreflectance of GaInNAsSb/GaNAs/GaAs quantum wells emitting at 1.5–1.65  $\mu\text{m}$  : broadening of the fundamental transition. *Applied Physics Letters*. 2009, vol. 94, nr 3, s. 031903
3. Kudrawiec Robert, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Ishikawa Fumitaro, Trampert Achim, Ploog Klaus H: Temperature dependence of the optical transitions in  $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}_{0.046}\text{As}_{0.954}$  multiquantum wells of various widths studied by photoreflectance. *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 106, nr 3, s. 033507
4. Kudrawiec Robert, Korpijärvi V.-M, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Laukkanen P, Pakarinen J, Dumitrescu M, Guina M, Pessa M: The influence of As/III pressure ratio on nitrogen nearest-neighbor environments in as-grown GaInNAs quantum wells. *Applied Physics Letters*. 2009, vol. 95, nr 26, s. 261909

### Pozostałe publikacje:

1. Kudrawiec Robert, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Shafi M, Ibáñez J, Mari R. H, Henini M, Schmidbauer M, Novikov S. V, Turyanska L, Molina S. I, Sales D. L, Chisholm M. F: Photomodulated transmittance of GaBiAs layers grown on (0 0 1) and (3 1 1)B GaAs substrates. *Microelectronics Journal*. 2009, vol. 40, nr 3, s. 537
2. Sęk Grzegorz, Andrzejewski Janusz, Ryczko Krzysztof, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Semenova Elizaveta S, Lemaitre Aristide, Patriarche Gilles, Ramdane Aberrahim: Electronic structure properties of the In(Ga)As/GaAs quantum dot–quantum well tunnel-injection system. *Semiconductor Science and Technology*. 2009, vol. 24, nr 8, s. 5

3. Ściana Beata, Pucicki Damian, Radziejewicz Damian, Serafińczuk Jarosław, Kozłowski Janusz, Paszkiewicz Bogdan, Tłaczała Marek, **Poloczek Przemysław**, Sęk Grzegorz, Misiewicz Jan: APMOVPE growth and characterisation of undoped GaAsN/GaAs heterostructure. *Vacuum*. 2008, vol. 82, nr 4, s. 377
4. Ściana Beata, Serafińczuk Jarosław, **Poloczek Przemysław**, Tłaczała Marek, Sęk Grzegorz, Misiewicz Jan, Zborowska-Lindert Iwona, Pucicki Damian, Boratyński Bogusław, Radziejewicz Damian: Technology and characterisation of GaAsN/GaAs heterostructures for photodetector applications. *Opto-Electronics Review*. 2008, vol. 16, nr 1, s. 1
5. Ściana Beata, Radziejewicz Damian, Pucicki Damian, Tłaczała Marek, Sęk Grzegorz, **Poloczek Przemysław**, Misiewicz Jan, Kováč Jaroslav, Srnánek Rudolf, Christofi A: Technology and properties of GaAs doping superlattices. *Materials Science-Poland*. 2008, vol. 26, nr 1, s. 71
6. Wośko Mateusz M, Paszkiewicz Bogdan, Szyszka Adam, Macherzyński Wojciech, Radziejewicz Damian, Ściana Beata, Paszkiewicz Regina, Tłaczała Marek, Sęk Grzegorz, **Poloczek Przemysław**, Motyka Marcin, Misiewicz Jan: A(III)B(V) detectors with graded active region. *Materials Science-Poland*. 2008, vol. 26, nr 1, s. 87
7. Sęk Grzegorz, Kudrawiec Robert, Motyka Marcin, **Poloczek Przemysław**, Rudno-Rudziński Wojciech, Podemski Paweł J, Misiewicz Jan: Contactless modulated reflectivity of quasi 0D self-assembled semiconductor structures. *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*. 2007, vol. 204, nr 2, s. 400
8. Sęk Grzegorz, **Poloczek Przemysław**, Podemski Paweł J, Kudrawiec Robert, Misiewicz Jan, Somers A, Hein Sebastian, Höfling S, Forchel A: Experimental evidence on quantum well - quantum dash energy transfer in tunnel injection structures for 1.55 micrometer emission. *Applied Physics Letters*. 2007, vol. 90, nr 8, s. 081915
9. **Poloczek Przemysław**, Sęk Grzegorz, Misiewicz Jan, Löffler A, Reithmaier J. P, Forchel A: Optical properties of low-strained In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs quantum dot structures at the two-dimensional-three-dimensional growth transition. *Journal of Applied Physics*. 2006 vol. 100, nr 1, s. 013503

10. Sęk Grzegorz, **Poloczek Przemysław**, Ryczko Krzysztof, Misiewicz Jan, Löffler A, Reithmaier J. P, Forchel A: Photorefectante determination of the wetting layer thickness in the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum dot system for a broad indium content range of 0.3-1. *Journal of Applied Physics*. 2006 vol. 100, nr 10, s. 103529

### Wystąpienia konferencyjne:

1. komunikat ustny, "Effect of the hydrostatic pressure on quantum dot - quantum well tunnel injection structures" **Przemysław Poloczek**, Grzegorz Sęk, Krzysztof Ryczko, Jan Misiewicz, Elizavieta Semenova, Aristide Lemaître, Abderrahim Ramdane, podczas konferencji: E-MRS Fall Meeting 2007, język angielski (konferencjamiędzynarodowa)
2. komunikat ustny, "Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na własności optyczne i strukturę elektronową studni kwantowych  $\text{GaAsSb}$ " **Przemysław Poloczek**, Grzegorz Sęk, Krzysztof Ryczko, Robert Kudrawiec, Jan Misiewicz, J. A. Gupta, X. Wu, R. Wang, podczas konferencji: VI Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków, Lublin, 17 XI 2007, język polski (konferencja krajowa)
3. Plakat, "Własności optyczne oraz możliwości przestrajania laserowych struktur tunelowych z kropkami kwantowymi pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego" **Przemysław Poloczek**, Grzegorz Sęk, Janusz Andrzejewski, Jan Misiewicz, podczas konferencji: I Krajowa Konferencja Nanotechnologii 26-28 Kwiecień 2007, Wrocław, język polski (konferencja krajowa)
4. Plakat, "Contactless electroreflectance of  $\text{GaInNAsSb}/\text{GaAs}$  quantum well structures for laser applications" R. Kudrawiec, **P. Poloczek**, M. Gładysiewicz, J. Misiewicz, T. Sarmiento, H.P. Bae, H.B. Yuen, S.R. Bank, James S. Harris Jr, podczas konferencji: Canada - Poland - Japan International Symposium on Nanoscience 5-8.10.2009, język angielski (konferencja międzynarodowa)
5. Plakat, "Contactless electroreflectance of  $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  heterojunction structures capped by a thin  $\text{GaIn}$  layer" R. Kudrawiec, **P. Poloczek**, M. Gładysiewicz, M. Syperek, J. Misiewicz, B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, podczas konferencji: Canada - Poland - Japan International Symposium on Nanoscience 5-8.10.2009, język angielski (konferencja międzynarodowa)

6. Plakat, "Contactless electroreflectance investigation of the influence of As/III pressure of nitrogen nearest-neighbor environments in as-grown GaInNAs quantum wells" **P. Poloczek**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, V.M. Korpijärvi, P. Laukkanen, J. Pakarinen, M. Dumitrescu, M. Guina, M. Pessa, podczas konferencji 39th Jaszowiec 2010 International School and Conference on the Physics of Semiconductors 19-24.06.2010, język angielski (konferencja międzynarodowa)
7. Plakat, "Optical properties of dilute bismides studied by modulation spectroscopy and photoluminescence" **P. Poloczek**, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, R.H. Mari, M. Shafi, M. Henini, Y. G. Gobato, S. V. Novikov, J. Ibáñez, M. Schmidbauer, and S. I. Molina, podczas konferencji 38th Jaszowiec 2009 International School and Conference on the Physics of Semiconductors 19-26.06.2009, język angielski (konferencja międzynarodowa)

### **Uzyskane stypendia:**

1. Stypendium naukowe w ramach projektu pt.: **"Rozwój potencjału dydaktyczno-naukowego młodej kadry akademickiej Politechniki Wrocławskiej"** - okres: od października 2010 do marca 2011
2. Stypendium naukowe w ramach projektu pt.: **"Rozwój potencjału dydaktyczno-naukowego młodej kadry akademickiej Politechniki Wrocławskiej"** - okres: od kwietnia 2011 do września 2011

## Bibliografia

1. **Erol, Ayse, [red.]**. *Dilute III-V Nitride Semiconductors And Material Systems*. Berlin : Springer, 2008. str. 344.
2. **J. Misiewicz, P. Podemski**. *Optyka struktur półprzewodnikowych*. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
3. **J. Misiewicz, G. Sęk, P. Sitarek**. *Spektroskopia fotoodbiciowa struktur*. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999.
4. **B. Seraphin, N. Bottka**. *Phys. Rev.* 1966, 145, str. 628.
5. **Balkanski, M., [red.]**. *Handbook on Semiconductors*. 1980. str. 109. Tom 2.
6. **B. Shanabrook, O. Glembocki, W. Beard**. *Phys. Rev. B.* 1987, 35, str. 2540.
7. **Pankove, J. I.** *Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach*. Warszawa : Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1974.
8. **P. Yu, M. Cardona**. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*. Berlin : Springer-Verlag, 1996.
9. **R.Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W.G. Bi, C.W. Tu**. *Jour. Cryst. Growth*. 1998, 195, str. 427.
10. **L. Malikova, F.H. Pollak, R. Bhat**. *Jour. Electron. Mater.* 1998, 27, str. 484.
11. **al., B.M. Keyes et.** *AIP Conf. Proc.* 1999, 462, str. 511.
12. **K. Uesugi, N. Marooka, I. Suemune**. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, str. 1254.
13. **Y. Arakawa, H. Sakaki**. *Appl. Phys. Lett.* 1982, 40, str. 939.
14. **T. Ahlgren, E. Vainonen-Ahlgren, J. Likonen, W. Li, M. Pessa**. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, str. 2314.
15. **W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, J. Dekker**. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, str. 1094.
16. **N.Q. Thinh, I.A. Buyanova, P.N. Hai, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu**. *Phys. Rev. B.* 2001, 63, str. 033203.
17. **Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga**. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 38, str. 1012.
18. **T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. uomi, T. Tanaka**. *Jour. Cryst. Growth*. 2000, 209, str. 345.

19. **L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Ballet, P. Duvaut, G. Rolland, A. Million.** *Jour. Appl. Phys.* 2002, 91, str. 5902.
20. **X. Yang, M.J. Jurkovic, J.B. Heroux, W.I. Wang.** *Electron. Lett.* 1999, 35, str. 1082.
21. **X. Yang, J.B. Heroux, M.J. Jurkovic, W.I. wang.** *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, str. 795.
22. **J.C. Harmand, et. al.** *Semicond. Sci. Technol.* 2002, 17, str. 778.
23. **S. R. Bank, H. P. Bae, L. L. Goddard, H. B. Yuen, M. A. Wistey, R. Kudrawiec, J. S. Harris Jr.** *IEEE J. Quantum Electron.* 2007, 43, str. 773.
24. **J. A. Gupta, P. J. Barrios, X. Zhang, J. Lapointe, D. Poitras, G. Pakulski, X. Wu, A. Delage.** *Electron. Lett.* 2005, 41, str. 1060.
25. **J.S. Harris, Jr., R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, D. Jackrel, E. R. Pickett, T. Sarmiento, L. L. Goddard, V. Lordi, T. Gugov.** *Phys. Status solidi B.* 2007, 244, str. 2707.
26. **R. Kudrawiec, S. R. Bank, H. B. Yuen, M. A. Wistey, L. L. Goddard, J. S. Harris Jr., M. Gladysiewicz, M. Motyka, J. Misiewicz.** *Appl. Phys. Lett.* 2007, Tom 90, str. 131905.
27. **V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, J. S. Harris Jr.** *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, str. 145505.
28. **P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay, E. P. O'Reilly.** *Phys. Rev. B.* 2001, 64, str. 121203.
29. **R. Kudrawiec, E.-M. Pavelescu, J. Andrzejewski, J. Misiewicz, A. Gheorghiu, T. Jouhti, and M. Pessa.** *J. Appl. Phys.* 2004, 96, str. 2909.
30. **M. R. Gokhale, J. Wei, H. Wang, and S. R. Forrest.** *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, str. 1287.
31. **K. Köhler, J. Wagner, P. Ganser, D. Serries, T. Geppert, M. Maier, L. Kirste.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, 16, str. 2995.
32. **H. B. Yuen, S. R. Bank, H. Bae, M. A. Wistey, and J. S. Harris, Jr.** *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, str. 221913.
33. **Varshni, Y. P.** *Physica (Amsterdam).* 1967, 34, str. 149.
34. **P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona.** *Phys. Rev. B.* 1986, 34, str. 2458.
35. **I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan.** *J. Appl. Phys.* 2001, 89, str. 5815.
36. **M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel.** *Electron. Lett.* 2000, 36, str. 1208.

37. H. L. Liu, M. Hopkinson, P. Navaretti, M. Gutierrez, J. S. Ng, J. P. R. David. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, str. 4951.
38. F. I. Lai, S. Y. Kuo, J. S. Wang, R. S. Hsiao, H. C. Kuo, J. Chi, S. C. Wang, H. S. Wang, C. T. Liang, Y. F. Chen. *J. Cryst. Growth.* 2006, 291, str. 27.
39. G. Jaschke, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert. *J. Cryst. Growth.* 2005, 278, str. 224.
40. H. Y. Liu, C. M. Tey, C. Y. Jin, S. L. Liew, P. Navaretti, M. Hopkinson, A. G. Cullis. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, str. 191907.
41. R. Kudrawiec, P. Poloczek, J. Misiewicz, F. Ishikawa, K. H. Ploog. *Jour. Appl. Phys.* 2009, 106, str. 33507.
42. B. Q. Sun, D. S. Jiang, Z. Pan, L. H. Li, R. H. Wu. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, str. 4148.
43. M. M. E. Fahmi, A. Khan, J. A. Griffin, G. L. Harris, L. H. Robins, A. G. Birdwell, Y.-S. Kang, D. J. Smith, T. Steiner, and S. N. Mohammad. *Jour. Appl. Phys.* 2003, 94, str. 7576.
44. S. Shirakata, M. Kondow, T. Kitatani. *ibid.* 2001, 79, str. 54.
45. T. H. Chen, Y. S. Huang, D. Y. Lin, K. K. Tiong. *ibid.* 2004, 96, str. 6298.
46. R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, D. Gollub, A. Forchel. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, str. 2772.
47. T. Kitatani, M. Kondow, M. Kudo. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* 2001, 40, str. 750.
48. M. Albrecht, H. Abu-Farsakh, T. Remmele, L. Geelhaar, H. Riechert, J. Neugebauer. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 99, str. 206103.
49. V. Lordi, H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, J. S. Harris, S. Friedrich. *Phys. Rev. B.* 2005, 71, str. 125309.
50. J. Pakarinen, C. S. Peng, J. Puustinen, P. Laukkanen, V.-M. Korpijärvi, A. Tukiainen, M. Pessa. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, str. 232105.
51. R. Kudrawiec, H. B. Yuen, M. Motyka, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, J. S. Harris. *Jour. Appl. Phys.* 2007, 101, str. 13504.
52. P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B.* 2001, 64, str. 121203.
53. R. Kudrawiec, E.-M. Pavelescu, J. Wagner, G. SJK, J. Misiewicz, M. Dumitrescu, J. Konttinen, A. Gheorghiu, M. Pessa. *Jour. Appl. Phys.* 2004, str. 2576.
54. Zunger, K. Kim and A. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, str. 2609.



55. **Henini, M.** *Dilute Nitride Semiconductors*. Elsevier, Oxford, 2005.

56. **M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitakani, S. Watahiki, Y. Yazawa.** *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*. 1996, 56, str. 1273.

57. **Aspens, D. E.** *Surf. Sci.* 1973, 37, str. 418.